

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ADITIVOS
EM NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZES TERMOPLÁSTICAS**

M.Sc. Katarzyna Joanna Zawada Donato

Tese de Doutorado

Porto Alegre, 2016.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ADITIVOS
EM NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZES TERMOPLÁSTICAS**

M.Sc. Katarzyna Joanna Zawada Donato

Tese realizada sob a orientação da Profa. Dra. Raquel Santos Mauler e coorientação do Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, 2016.

*To my husband, Ricardo,
who has been a constant source of support and motivation,
without whom this work would not have been possible.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à todos que de alguma forma colaboraram na realização desta Tese de Doutorado.

Em especial agradeço à minha Orientadora, Profa. Dra. Raquel Santos Mauler, que me acompanhou desde a minha chegada ao Brasil dando-me confiança, motivação, apoio e ensinamentos também, mas não só, nos momentos difíceis.

À banca avaliadora deste trabalho, por aceitar o convite e disponibilizar seu tempo para colaborar com seu aprimoramento.

À Marino Lavorgna, Maria Grazia Raucci, Giovanna Buonocore e Luigi Ambrossio da Itália pelo apoio e disponibilidade de seu tempo, recursos materiais e análises fornecidas durante meu período de doutorado sanduíche no *Institute of Polymers, Composites and Biomaterials-IPCB*, Nápoles “*Grazie mille!*”.

À Libor Matějka do *Institute of Macromolecular Chemistry-IMC*, Praga, República Tcheca pela minha introdução ao mundo dos nanocompósitos e pela troca de conhecimentos.

Ao CNPq pelas bolsas de doutorado e doutorado sanduíche no exterior.

Aos colegas do laboratórios K212, E205 e Micologia Aplicada pelo auxílio, valorosas discussões e risadas.

Às minhas famílias aqui no Brasil e na Polônia, pelo incentivo durante todo o período de doutorado. Em especial aos meus pais Anna e Janusz Zawada pelos conselhos mesmo de longas distâncias. “*Dziękuję moim kochanym rodzicom Annie i Januszowi Zawada za radę, pomoc i motywację przez cały okres pracy doktorskiej, mimo dużej odległości.*”

À tia Zete e Renato, para ter me acolhido, abrindo as portas de sua casa e por serem bons ouvintes e conselheiros.

Em especial ao meu marido e companheiro, Ricardo, pelo amor, apoio e carinho, em todos os momentos “*...anytime, anywhere...*”.

LISTA DE TRABALHOS PUBLICADOS

Trabalhos publicados em revistas internacionais

DONATO, K.Z., LAVORGNA, M., DONATO, R.K., RAUCCI, M.G., BUONCORE, G.G., AMBROSIO, L., SCHREKKER, H.S., MAULER, R.S.; High Amorphous Vinyl Alcohol-Silica Bionanocomposites: Tuning Interface Interactions with Ionic Liquids. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, 5, 1094.

DONATO, K.Z., DONATO, R.K., LAVORGNA, M., AMBROSIO, L., MATĚJKA, L., MAULER, R.S., SCHREKKER, H.S.; Ionic liquids as dynamic templating agents for sol-gel silica systems: synergistic anion and cation effect on the silica structured growth. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2015**, 76, 414.

Trabalhos completos publicados em anais de eventos

DONATO, K.Z., DONATO R.K., SCHREKKER H.S., MAULER R.S.; *In situ* Ionic Liquid-Modified Silica Filler for High Stiffness PE Nanocomposites. Em: XIV SLAP/XII CIP, Porto de Galinhas, Brasil, 2014.

DONATO, R.K., LAVORGNA, M., MUSTO, P., DONATO, K.Z., AMBROSIO, L., SCHREKKER, H.S., MATĚJKA, L.; Understanding the Formation of Sol-Gel Silica Fillers with Ether-Functionalized Ionic Liquids. Em: XIV SLAP/XII CIP, Porto de Galinhas, Brasil, 2014.

Trabalhos expandidos publicados em anais de eventos

DONATO K.Z., DONATO R.K., BUONOCORE G., LAVORGNA M., SCHREKKER H.S., MAULER R.S.; Silica/Ionic Liquids Nanofiller Hybrids for High Performance Biodegradable Packaging. Em: 31st International Conference of the Polymer Processing Society, Jeju, Coreia do Sul, 2015.

DONATO, R.K., DONATO, K.Z., KLITZKE, J., MAULER, R.S., SCHREKKER, H.S.; Sol-Gel Silica-Ionic Liquid Hybrids as β -Nucleating agents. Em: 31st International Conference of the Polymer Processing Society, Jeju, Coreia do Sul, 2015.

Resumos publicados em anais de eventos

DONATO, K.Z., DONATO, R.K., LAVORGNA, M., AMBROSIO, L., SCHREKKER, H.S., MAULER, R.S.; Biocompatible HAVOH/Silica/Ionic Liquid Hybrid's Interfaces Bonding. Em: 80th Prague Meeting on Macromolecules, Self-Assembly in the World of Polymers, Praga, República Tcheca, 2016.

DONATO, K.Z., DONATO, R.K., LAVORGNA, M., AMBROSIO, L., SCHREKKER, H.S., MAULER, R.S.; Biodegradable polymer/silica/ionic liquid nanocomposites as high performance packaging. Em: Frontiers in Polymer Science, Riva del Garda, Itália, 2015.

DONATO, K.Z., DONATO, R.K., MATĚJKA, L., SCHREKKER, H.S., MAULER, R.S.; Ionic Liquids as Morphology Drivers in Sol-Gel Silica Systems. Em: Frontiers in Polymer Colloids, Praga, República Tcheca, 2014.

DONATO, R.K., LAVORGNA, M., MUSTO, P., DONATO, K.Z., SCHREKKER, H.S., JÄGER, A., MATĚJKA, L.; Ether-functionalized ionic liquids applied to the sol-gel process. Em: Frontiers in Polymer Colloids, Praga, Republica Tcheca, 2014.

DONATO, K.Z., DONATO, R.K., MATĚJKA, L., SCHREKKER, H.S., MAULER, R.S.; Thermoplastic nanocomposites with silica/ionic liquid hybrids. Em: Frontiers in Polymer Science, Sitges, Espanha, 2013.

DONATO, R.K., DONATO, K.Z., SCHREKKER, H.S., MATĚJKA, L.; Ionic liquids: multifuncional additives for polymer nanocompostes. Em: Frontiers in Polymer Science, Sitges, Espanha, 2013.

DONATO, K.Z., DONATO, R.K., MATĚJKA, L., SCHREKKER, H.S., MAULER, R.S.; Tuning sol-gel silica structure and morphology with ionic liquids. Em: Workshop on Sol-Gel Chemistry and Processes for Ceramic Composites and Inorganic-Organic Hybrid Materials, São Carlos, Brasil, 2013.

DONATO, K.Z., DONATO, R.K., SCHREKKER, H.S., MAULER, R.S.; Processamento de termoplásticos com híbridos de sílica-líquido iônico. Em: I Workshop em Materiais Multifuncionais, Porto Alegre, Brasil, 2013.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE EQUAÇÕES	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	5
3.1 LÍQUIDOS IÔNICOS (LI).....	5
3.2 NANOPARTÍCULAS CERÂMICAS	8
3.2.1 Materiais Porosos e sua Caracterização	8
3.2.2 Síntese de Nanosílica	14
3.3 PROCESSO SOL-GEL.....	16
3.3.1 Síntese Sol-Gel	17
3.3.2 Parâmetros de Influência do Processo Sol-Gel	17
3.3.3 Nanopartículas Híbridas Produzidas via Processo Sol-Gel.....	21
3.3.4 Líquidos Iônicos Imidazólicos Aplicados ao Processo Sol-Gel.....	22
3.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	25
3.4.1 Nanocompósitos Polímero-Sílica	26
3.4.2 Líquidos Iônicos como Surfactantes em Nanocompósitos Polímero-Sílica	28
3.4.3 Polietileno de Alta Densidade (PEAD)	30
3.4.4 Álcool Polivinílico (PVOH).....	30
3.4.5 Permeabilidade em Nanocompósitos	31
3.4.6 Embalagens de Alto Desempenho	34

4 EXPERIMENTAL	36
4.1 MATERIAIS.....	36
4.1.1 Componentes para formação de Sistema Inorgânico	36
4.1.2 Matrizes Poliméricas	36
4.1.3 Líquidos Iônicos	36
4.1.4 Síntese dos Líquidos Iônicos.....	37
4.2 SÍNTESE DE SÍLICAS COM LÍQUIDOS IÔNICOS	40
4.2.1 Preparação de sílica xerogel	40
4.2.2 Preparação de sílica precipitada sem solvente	42
4.3 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	42
4.3.1 Formação de sílica-LI <i>in situ</i> em PVOH	42
4.3.2 Aplicação de LI <i>in situ</i> ou <i>ex situ</i> no PEAD	42
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 SÍLICA MODIFICADA COM LÍQUIDO IÔNICO.....	49
5.1.1 Tempo de Gelificação	49
5.1.2 Morfologia dos Géis.....	51
5.1.3 Morfologia das Sílicas Xerogel.....	53
5.1.4 Organização Estrutural das Sílicas Xerogel	59
5.1.5 Estabilidade Térmica.....	63
5.2 NANOCÓMPOSITOS DE PVOH COM NANOCARGAS DE SÍLICA-LÍQUIDO IÔNICO FORMADAS <i>IN SITU</i>	67
5.2.1 Propriedades Térmicas	67
5.2.2 Morfologia e Organização Estrutural	73
5.2.3 Propriedades Mecânicas	79
5.2.4 Propriedades de Barreira ao Vapor d'água	82
5.2.5 Molhabilidade da Superfície	84

5.2.6 Biocompatibilidade	84
5.3 NANOCÓMPÓSITOS DE PEAD COM NANOCARGAS DE SÍLICA-LÍQUIDO IÔNICO.....	86
5.3.1 Propriedades Dinâmico-Mecânicas.....	87
5.3.2 Transições Térmicas.....	90
5.3.3 Resistência Térmica	93
5.3.4 Morfologia.....	96
6 CONCLUSÕES	101
REFERÊNCIAS	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Cátions e ânions comuns de LI.....	5
Figura 2. Estruturas de Lepidilina A e Lepidilina B, sais de imidazolio naturais.....	7
Figura 3. Avaliação da porosidade via microscopia eletrônica.....	9
Figura 4. Tipos de isothermas de adsorção	10
Figura 5. Espalhamento de raios X.	12
Figura 6. Estudo de perfil das curvas de SAXS	13
Figura 7. Síntese de nanosílica através de microemulsão por micela reversa.	15
Figura 8. TEM das sílicas obtidas em diferentes parâmetros da reação sol-gel possibilitando uma grande variação dos tamanhos de partícula.....	18
Figura 9. Processo sol-gel em condições básicas e ácidas.	19
Figura 10. Passos do processo sol-gel para controlar a morfologia final do produto	21
Figura 11. Representação esquemática do mecanismo “ <i>hydrogen bond-co-π-π stack</i> ” na sílica sol-gel.....	24
Figura 12. Representação esquemática das diferentes formas de nanocargas comumente aplicadas.....	25
Figura 13. Tipos de interações entre LI-sílica e matriz polimérica polar ou apolar.	29
Figura 14. Representação esquemática da sequência reacional usada na produção industrial de PVOH.	31
Figura 15. Representação esquemática do processo de permeabilidade em membrana polimérica, em polímero amorfo, polímero semicristalino e/ou nanocompósito.....	33
Figura 16. Aproximada estrutura química aproximada do PVOH altamente amorfo utilizado no trabalho.....	36
Figura 17. Estruturas dos cátions e ânions dos LI estudados neste trabalho.....	37
Figura 18. Rota de síntese dos LI: [C ₇ O ₃ MIm][MeS], [C ₇ O ₃ MIm][BF ₄] e [C ₇ O ₃ MIm][NTf ₂].	38
Figura 19. Espectros de NMR ¹ H da troca iônica dos LI [C ₇ O ₃ MIm][MeS] para LI [C ₇ O ₃ MIm][NTf ₂] utilizando LiNTf ₂	39
Figura 20. Rota de síntese dos LI: [CH ₂ CO ₂ MIm][Cl] e [CH ₂ CO ₂ MIm][NTf ₂]......	39
Figura 21. O processo sol-gel de TEOS na presença de LI.	40
Figura 22. Representação esquemática do processo sol-gel e tempo de gelificação (<i>t_{gel}</i>).	49
Figura 23. Imagens fotográficas dos géis modificados <i>in situ</i> com os diferentes LI	52

Figura 24. Comparação entre 1 g dos xerogéis não moídos, sintetizados à temperatura ambiente ou 60 °C	53
Figura 25. Imagens de TEM com inserções de AFM de sílica com e sem LI	56
Figura 26. Representação das interações dinâmicas dos LI em sistemas que apresentam ligações-H fortes e ligações-H fracas entre Si-OH e ânion do LI	57
Figura 27. Micrografias de TEM com inserções de AFM de sílica com LI- éter	58
Figura 28. As difractogramas do XRD para xerogéis calcinados ou não calcinados.....	60
Figura 29. Exemplos de ajuste linear para sistema sem LI e Sílica-C ₇ O ₃ MImBF ₄ sintetizados à temperatura ambiente com correspondentes regiões de espalhamento.	61
Figura 30. Perfis de SAXS dos híbridos, incluindo a região de microporosidade $q>1$ e após a subtração da constante de Porod	62
Figura 31. Curvas representativas de TGA e DTG de LI puros.....	64
Figura 32. Curvas representativas de TGA e DTG de LI confinados em sílica.....	64
Figura 33. Cinzas residuais dos xerogéis de sílica obtidos a partir de análises de TGA	66
Figura 34. Representação esquemática do processo de formação dos nanocompósitos de PVOH via processo sol-gel na presença dos LI.	67
Figura 35. Transições térmicas para nanocompósitos obtidas pelo DSC	68
Figura 36. Curvas TGA e DTG das amostras submetidas duas pós-secagens sob atmosfera inerte ou oxidativa.....	70
Figura 37. Imagens de SEM das microestruturas obtidas após de calcinação sob atmosfera oxidativa à 800 °C	72
Figura 38. Imagem e espectro SEM/EDS da amostra PVOH-CH ₂ CO ₂ HMImCl calcinada. ..	72
Figura 39. Imagens de TEM dos sistemas PVOH-Sílica, PVOH-C ₄ MImCl e PVOH-CH ₂ CO ₂ HMImCl.	73
Figura 40. Região de SAXS de PVOH puro e dos nanocompósitos após subtração da constante de Porod.	74
Figura 41. Gráficos q vs $q^2I(q)$ representando transição de valores de q_{\max} com aumento de tempo da pós-secagem	76
Figura 42. Tendência entre valores de invariantes obtidos através de análises de SAXS e T_c obtido pelo DSC.	77
Figura 43. Representação de possíveis interações em sistemas híbridos entre PVOH, sílica e LI-alquil, LI-éter e LI-carboxílico.....	78
Figura 44. Região de WAXS de PVOH puro e dos nanocompósitos.	78

Figura 45. Curvas de E' e $\tan \delta$ obtidas a partir de DMA em modo torção oscilatória de amostras após pós-secagem mais curta de nanocompósitos de PVOH.....	79
Figura 46. As curvas de tensão-deformação das amostras submetidas a pós-secagem mais curta.....	81
Figura 47. Permeabilidade de vapor d'água de nanocompósitos de PVOH	83
Figura 48. Medidas de ângulo de contato	84
Figura 49. Teste alamarBlue® da proliferação das células L929 de nanocompósitos de PVOH	85
Figura 50. Cátions e ânions dos LI utilizados na formação de nanocompósitos de PEAD... ..	86
Figura 51. Esquema dos processos de formação de nanocompósitos de PEAD.....	87
Figura 52. Testes de DMA em modo torção para PEAD puro e seus nanocompósitos com LI aplicados na formação de sílica xerogel.....	88
Figura 53. Testes de DMA em modo torção para PEAD puro e seus nanocompósitos com LI aplicados diretamente na câmara de mistura com sílica xerogel não modificada.....	89
Figura 54. Testes de DMA em modo torção para PEAD puro e seus nanocompósitos com LI $[C_{10}MIm][BF_4]$	90
Figura 55. Curvas de cinética de cristalização para nanocompósitos de PEAD obtidos por DSC	92
Figura 56. Curvas de cinética de cristalização para nanocompósitos de PEAD obtidos por DSC	93
Figura 57. Gráficos TGA e DTG para PEAD puro e seus nanocompósitos com LI aplicados separadamente na câmara de mistura com sílica xerogel não modificada.	94
Figura 58. Gráficos TGA e DTG para PEAD puro e seus nanocompósitos com LI aplicados <i>in situ</i> no processo sol-gel de formação de sílica.	95
Figura 59. Gráficos TGA e DTG para nanocompósitos com $[C_{10}MIm][BF_4]$ aplicado em diferentes métodos.....	95
Figura 60. Imagens de SEM de superfície após fratura criogênica das amostras de PEAD... ..	97
Figura 61. TEM dos nanocompósitos PEAD- $C_4MImNTf_2$ e PEAD- $C_{10}MImBF_4$	98
Figura 62. Representação das interações em nanocompósitos de PEAD	98
Figura 63. Imagens de TEM do nanocompósito PEAD- $C_{10}MImBF_4$ ppt.....	99
Figura 64. Perfil de SAXS da sílica precipitada modificada com $[C_{10}MIm][BF_4]$	100
Figura 65. Representação esquemática das principais propriedades dos nanocompósitos obtidos pela modificação de matrizes poliméricas com híbridos sílica/LI.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Temperatura de fusão (T_m) dos sais e LI imidazólicos comuns.	6
Tabela 2. Agentes de acoplamento do tipo silano comumente utilizados.....	28
Tabela 3. Massas dos LI aplicados no processo sol-gel para formação de sílica xerogel e nanocompósitos de PVOH.	42
Tabela 4. Comparação dos tempos de reação e aspectos visuais entre os xerogéis preparados a temperatura ambiente e 60 °C.	50
Tabela 5. Propriedades texturais de xerogéis preparados a 60 °C e posteriormente calcinadas a 600 °C por 3 h.....	54
Tabela 6. Calculadas distancias interplanar d ($n\lambda = 2d\sin\theta$) de sílica xerogéis não calcinados ou calcinados com angulos de difração correspondentes.	59
Tabela 7. Analises de SAXS: Parametros da estrutura para sistemas com éter-LI preparados à temperatura ambiente e 60 °C	62
Tabela 8. Perfis de degradação térmica dos LI confinados e puros.	63
Tabela 9. Os perfis térmicos dos sistemas preparados com dois tipos de pós-secagem; 15 min a 120 °C ou 1 h a 120 °C obtidos pelo DSC.	69
Tabela 10. Determinados valores de degradação térmica para dois processos de pós-secagem; 15 min à 120 °C e 1 h à 120 °C.....	71
Tabela 11. Propriedades de espalhamento obtidos da regioao do SAXS após pós-secagens ...	75
Tabela 12. Sumário de propriedades dinamico-mecânicas para os sistemas com pós-secagem: 15 min à 120 °C ou 1 h à 120 °C.....	80
Tabela 13. Sumário de propriedades mecânicas para nanocompósitos de PVOH.....	82
Tabela 14. Módulo de armazenamento obtido por DMA para nanocompósitos de PEAD.....	88
Tabela 15. Valores obtidos pelo DSC na taxa de 10 °C/min para nanocompósitos de PEAD	91
Tabela 16. Cinética de cristalização não isotérmica para nanocompósitos de PEAD.	91
Tabela 17. Temperaturas de degradação de nanocompósitos de PEAD obtidos pelo TGA sob atmosfera de nitrogênio	94

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Equação de Kelvin.....	11
Equação 2. Lei de Bragg	12
Equação 3. Vetor de espalhamento q	13
Equação 4. Intensidade do espalhamento $I(q)$	13
Equação 5. Lei do Porod	14
Equação 6. Reação de formação de sílica precipitada.	16
Equação 7. Reação de formação de sílica gel a partir de tetraetoxisilano (TEOS).....	17
Equação 8. Reação de formação de espécies intermediárias do processo sol-gel.	19
Equação 9. Coeficiente de permeabilidade	32
Equação 10. Densidade do fluxo em um sistema em estado estacionário.	32
Equação 11. Intervalo do tempo até atingir fluxo estacionário no sistema.....	32
Equação 12. Cálculo de quantidade de sílica necessária para obter nanocompósito com 3 % de carga em massa.....	41
Equação 13. Cálculo de índice de cristalinidade em nanocompósitos.....	46
Equação 14. Cálculo da percentagem de massa dos LI em sílica xerogel	65
Equação 15. Cálculo do conteúdo teórico de LI em sílica xerogel	65
Equação 16. Período longo	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- λ – comprimento de onda da radiação incidente
- θ – theta
- AFM** – microscopia de força atômica
- BET** – Braunauer, Emmet e Teller
- BJH** – Barrett, Joyner e Halenda
- DMA** – análise dinâmico-mecânica
- ΔH_m – entalpia de fusão
- ΔH_c – entalpia de cristalização
- DSC** – análise exploratória diferencial
- DTG** – análise termogravimétrica diferencial
- LI** – líquido iônico
- NMR** – espectroscopia de ressonância magnética nuclear
- PVOH** – álcool polivinílico altamente amorfo
- PE** – polietileno
- PEAD** – polietileno de alta densidade
- PSD** – distribuição e tamanho de poros
- S_{BET} – área superficial específica obtida por BET
- SEM** – microscopia eletrônica de varredura
- EDS** – espectroscopia por dispersão de energia de raios X
- SAXS** – espalhamento de raios X em baixos ângulos
- SWAXS** – espalhamento de raios X em baixos e altos ângulos
- T_c – temperatura de cristalização
- T_d – temperatura de decomposição
- TEM** – microscopia eletrônica de transmissão
- TEOS** – tetraetóxisilano
- T_g – temperatura de transição vítrea
- TGA** – análise termogravimétrica
- T_m – temperatura de fusão
- UV** – radiação ultravioleta
- V_p – volume de poros
- X_c – grau da cristalinidade
- XRD** – difração de raios X

RESUMO

Neste trabalho foram investigados sistemas de sílica sintetizados via processo sol-gel na presença de líquidos iônicos imidazólicos (LI) e sua aplicação como cargas em matrizes termoplásticas de álcool polivinílico altamente amorfo (PVOH) e polietileno de alta densidade (PEAD). Os híbridos de sílica-LI foram preparados através de um processo sol-gel na presença de LI com diferentes cátions e ânions, utilizando tetraetoxissilano (TEOS) como precursor. Em uma primeira etapa, as propriedades dos géis e dos xerogéis modificados formados foram estudados em detalhes. Para avaliar as morfologias dos xerogéis, um conjunto complementar de microscopias de transmissão (TEM), de varredura (SEM) e de força atômica (AFM) foi utilizado. Difração de raios X (XRD), espalhamento de raios X em baixo e amplo ângulo (SWAXS), isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio (BET e BJH) e análise termogravimétrica (TGA) foram utilizados para investigar os parâmetros estruturais e térmicos. Na segunda parte da pesquisa, os híbridos sílica-LI em diferentes condições: maturados e secos (xerogel), apenas hidrolisados (sol) ou precipitados; foram processados com PEAD no estado fundido em câmara de misturas. Já os nanocompósitos de PVOH foram preparados via processo *casting*, onde ocorre a evaporação de solvente da solução aquosa do polímero simultaneamente com a reação de condensação *in situ* dos híbridos sílica-LI a partir da sol pré-hidrolizada. Nanocompósitos com adição de 3% (em massa) de nanocarga em matriz polimérica foram obtidos utilizando menos que 1% de LI nos processos. As propriedades térmicas dos sistemas foram investigadas por análise exploratória diferencial (DSC) e por TGA. As estruturas e morfologias foram analisadas por SWAXS, TEM e SEM. As propriedades mecânicas foram avaliadas por análises dinâmico-mecânicas (DMA) e testes de tração, enquanto suas propriedades de barreira foram determinadas por testes de permeabilidade ao vapor d'água. Nestes sistemas os LI controlam parâmetros estruturais e interfaciais influenciando tamanho, forma, distribuição e orientação das cargas, além de atuar como compatibilizantes entre carga e matriz polimérica. Com isso, os LI fornecem aos nanocompósitos finais melhorias nas propriedades físico-químicas e termomecânicas, como rigidez, elasticidade, propriedades de barreira e resistência térmica.

ABSTRACT

In this study, sol-gel silica systems synthesized with imidazolium ionic liquids (IL) and their use as fillers in high amorphous polyvinyl alcohol (PVOH) and high density polyethylene (HDPE) were investigated. The silica hybrids were prepared using tetraethyl orthosilicate (TEOS) as a silica precursor in a sol-gel process in the presence of IL, with different cations and anions. In the first step, the properties of the gels and xerogels were studied in details. In order to evaluate the xerogels morphologies, the complementary set of transmission (TEM), scanning (SEM) and atomic force (AFM) microscopies was used. X-ray diffraction (XRD), small- and wide-angle X-ray scattering (SWAXS), nitrogen adsorption-desorption isotherms (BET and BJH) and thermogravimetric analyses (TGA) were used to investigate structural and thermal parameters. In the second part of the study, silica-IL hybrids were melt-mixed with HDPE in different curing stages: matured and dry (xerogel), pre-hydrolyzed (sol) or precipitated. The nanocomposites of PVOH were prepared via casting from the pre-hydrolyzed sol, where the aqueous solution evaporation and *in situ* condensation of silica-IL hybrids occur simultaneously. Nanocomposites reinforced with 3 wt.-% of nanofiller were obtained using less than 1% of IL in the processes. The thermal properties were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and TGA. The structures and morphologies were evaluated by SWAXS, TEM and SEM. The mechanical properties were measured by dynamic mechanical analysis (DMA) and tensile tests, while barrier properties were determined via water vapor permeability tests. In these systems IL controlled the structural and interfacial parameters influencing size, form, distribution and orientation of the filler and acted as compatibility agents between filler and polymer matrix. Thus, IL provided improvements in physico-chemical and thermo-mechanical properties, e.g. toughness, elasticity, barrier properties and thermal resistance, to the final nanocomposites.

1 INTRODUÇÃO

Materiais híbridos produzidos através do processo sol-gel são conhecidos por permitir a incorporação permanente de grupos orgânicos em sistemas inorgânicos, integrando as propriedades de ambos os componentes.¹⁻⁸ Além disso, o processo sol-gel permite também a preparação de materiais multifuncionais com elevada pureza e homogeneidade em condições relativamente suaves, fazendo com que esta técnica seja amplamente aplicada em áreas como de revestimentos,¹ óptica,² biohíbridos,³ *drug delivery*,⁴ na preparação de nanopartículas⁵ e nanocompósitos.⁶⁻⁸ Uma melhor compreensão acadêmica do controle estrutural e de propriedades de materiais híbridos pelo acesso às suas interfaces orgânico-inorgânicas é de extrema importância para preparação de novos materiais. Além disso, o ajuste destas interfaces pode gerar materiais híbridos com propriedades que não são apenas a soma das contribuições individuais de ambas as fases, mas específicas e únicas àquele sistema.

Os líquidos iônicos (LI) são sais orgânicos com pontos de fusão de ≤ 100 °C, que podem ser utilizados como solventes,^{9,10} co-solventes⁵ ou *templates*¹¹⁻¹⁶ na obtenção de materiais híbridos inovadores sintetizados através do método sol-gel. Sua propriedade de auto-organização (*self-assembly*) permite o controle estrutural da sílica, desde as primeiras etapas de síntese, devido às interações seletivas com componentes do sistema. As diferenças de geometria, tamanho, polaridade e forças de Coulomb entre ânions e cátions dos LI contribuem diretamente para o tamanho final das partículas, sua compactação e morfologia.⁹⁻¹⁷ Este tipo de controle não é acessível com o uso de solventes orgânicos convencionais ou água. Entretanto, a síntese de materiais avançados com LI ainda está em sua fase inicial de desenvolvimento. Portanto, um detalhado estudo comparativo entre efeitos dos diferentes tipos de LI na formação de nanocarga de sílica e as consequências de sua utilização na formação de nanocompósitos termoplásticos está em demanda.

A incorporação de nanopartículas, como sílica produzida através do processo sol-gel, em polímeros termoplásticos é um método versátil para formar materiais híbridos e melhorar o desempenho geral da matriz polimérica. A preparação de compósitos tradicionais exige aplicação de 15–60% em massa de carga para atingir propriedades desejáveis. No caso dos nanocompósitos, a introdução de carga em escala nanométrica (até 100 nm) permite a utilização de baixos teores de carga, até 5% em massa, e obtenção das mesmas ou melhores propriedades que no caso de compósitos tradicionais.¹⁸

Polímeros termoplásticos como, por exemplo, álcool polivinílico (PVOH) e polietileno de alta densidade (PEAD), apresentam uma vasta gama de processos para obtenção de

nanocompósitos. O PEAD é um polímero de alta rigidez e praticamente impermeável ao vapor d'água e gases, tornando-o amplamente utilizado em processos industriais e fazendo com que o controle de suas propriedades tenha um alto interesse comercial.¹⁹ No entanto, sua baixa polaridade dificulta a dispersão de nanocargas polares e, conseqüentemente, diminui a possibilidade de formação dos nanocompósitos com propriedades diferenciadas. Portanto, há uma demanda no desenvolvimento de processos que permitam a incorporação de nanocargas polares de modo mais eficiente. Baseado nisso, quatro estratégias de aplicação de LI e nanocarga em PEAD foram estudadas e comparadas; (i) síntese de sílica xerogel na presença de LI e aplicação na forma de pó em PEAD no estado fundido, (ii) preparação de solução pre-hidrolizada de sílica na presença de LI (sol) e injeção em PEAD no estado fundido, (iii) síntese de sílica precipitada na presença de LI sem solvente e aplicação na forma de pó em PEAD no estado fundido e (iv) aplicação de sílica xerogel não modificada e LI separadamente em PEAD no estado fundido.

Por outro lado, polímeros termoplásticos biodegradáveis e biocompatíveis, como PVOH, tornam-se fortes competidores na indústria de embalagens de alimentos,^{20,21} produtos farmacêuticos²² e eletrônicos.²³ No entanto, suas geralmente pobres propriedades termomecânicas e de barreira ao vapor d'água permitem apenas funções específicas e produção de filmes para embalagens de curta vida útil.²¹ Recentemente, um novo polímero biodegradável baseado em PVOH modificado foi patenteado e comercializado com o nome comercial de G-Polymer (Nippon-Goshei, Japão). Este novo PVOH altamente amorfo é particularmente interessante devido à sua excelente processabilidade via extrusão, facilidade em formar revestimentos e excelentes propriedades de barreira ao oxigênio. Por esta razão, é utilizado em aplicações em que são necessários materiais de alta barreira, tais como embalagens para alimentos ou medicamentos. No entanto, devido à sua baixa propriedade de barreira ao vapor d'água, é apenas utilizado juntamente com outros polímeros em sistemas multicamadas.²⁴ Dentro deste contexto, no presente trabalho LI foram utilizados como agentes multifuncionais em sistemas de nanocompósitos baseados em PVOH para melhorar a suas propriedades de barreira d'água e propriedades mecânicas, possibilitando assim sua utilização como material de camada única.

Até onde temos conhecimento, nenhum trabalho previamente desenvolvido demonstra a preparação de nanocompósitos de PEAD ou PVOH com sílica utilizando LI como agentes compatibilizantes entre carga e matriz polimérica. Somente o uso de LI com argilas²⁵ e nanofibras do carbono²⁶ em nanocompósitos de PEAD ou para melhorar propriedades elétricas, eletroquímicas ou térmicas de PVOH, foram explorados.²⁷⁻²⁹ Como LI imidazólicos

são conhecidos aditivos poliméricos para a melhoria de, por exemplo, propriedades termomecânicas e de barreira em vários polímeros puros,³⁰ no presente trabalho utilizou-se LI com composições distintas, visando à compreensão dos mecanismos de formação de interfaces e interação sílica-LI e polímero-LI-sílica. A fácil manipulação das estruturas dos LI permitiu ajusta-los para os sistemas nos quais foram utilizados e controlar a formação dos domínios da sílica e suas estruturas. A aplicação de sílica modificada e não modificada permitiu observar tanto o efeito da sílica na presença da matriz quanto o efeito dos LI na interface polímero-sílica. Observou-se que a dispersão homogênea de pequenas quantidades dos híbridos sílica-LI permitiu o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos de PVOH e PEAD com melhorias nas propriedades físico-químicas e termomecânicas. Estas características obtidas sugere a aplicação dos materiais formados em indústrias especializadas, como a de embalagens de alto desempenho.

2 OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho foi a obtenção de nanocompósitos poliméricos de sílica como nanocarga e PVOH e PEAD como matrizes poliméricas. Nestes sistemas, LI foram utilizados como aditivos de processo para a obtenção de melhorias nas propriedades termomecânicas, visando posterior aplicação na indústria de embalagens especiais.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilização de LI no controle estrutural e morfológico da nanocarga, visando a redução da agregação aleatória.
- Controle das interações interfaciais polímero-nanocarga-LI.
- Controle da dispersão das nanocargas em diferentes processos.
- Estabelecimento das relações estrutura-propriedade dos nanocompósitos.

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Nesta seção serão apresentados os principais aspectos teóricos referentes aos líquidos iônicos (LI), ao processo sol-gel e as suas utilizações na produção de nanocompósitos. Também serão descritas as principais características do álcool polivinílico (PVOH) e polietileno de alta densidade (PEAD), assim como suas aplicações como matrizes poliméricas em nanocompósitos, em estudos já desenvolvidos.

3.1 LÍQUIDOS IÔNICOS (LI)

Os LI são sais orgânicos com temperatura de fusão (T_m) ≤ 100 °C, que apresentam estruturas cristalinas iônico-covalentes e pertencem a uma classe de agentes multifuncionais. As moléculas de LI são constituídas somente de cátions e ânions; onde muitos destes são líquidos à temperatura ambiente.³⁰⁻³⁴ Em comparação com sais tradicionais, como NaCl, os LI normalmente contêm cátions orgânicos volumosos com um baixo grau de simetria (**Figura 1**). A assimetria do cátion e a deslocalização da carga do ânion resultam em fracas interações eletrostáticas, reduzindo a T_m .³² O tamanho dos íons também exerce influencia na T_m , onde por exemplo, o NaCl possui íons pequenos e forma estruturas cristalinas compactas causando o aumento da T_m . Com maior tamanho dos íons dos LI, o empacotamento se torna menos eficiente e a T_m diminui significativamente (**Tabela 1**).³²

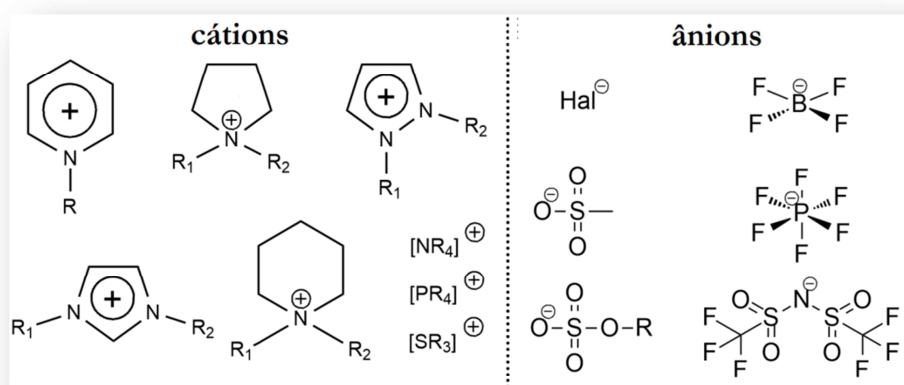


Figura 1. Cátions e ânions comuns de LI, onde [NR₄], [PR₄] e [SR₃] representam diferentes estruturas de amônio, fofônio e sulfônio, respectivamente, e Hal⁻ representa o grupo dos halogênios.

Tabela 1. Temperatura de fusão (T_m) dos sais e LI imidazólicos comuns.

Sal ou LI	T_m [°C]
NaCl	803
KCl	772
[C ₄ MIm][Cl]	68 ³⁴
[C ₄ MIm][PF ₆]	10 ³⁴
[C ₄ MIm][NTf ₂]	-4 ³⁴

Existem duas principais classes de LI; prótica e aprótica, distintas pelo tipo de síntese com transferência de próton ou alquilação, respectivamente. O primeiro LI prótico foi sintetizado por Walden em 1914 via neutralização de etilamina com HNO₃, formando nitrato de etilamônio (T_m = 12 °C).³⁵ Em 1951, Hurley e Wier sintetizaram um LI aprótico utilizando brometo de etilpiridínio e tricloreto de alumínio. O cátion do LI aprótico foi derivado de componentes orgânicos via alquilação com haletos de alquila.³⁶ No entanto, estes LI são sensíveis à umidade e não são comumente usados atualmente. Os primeiros LI estáveis em água, contendo ânions como tetrafluoroborato [BF₄], hexafluorofosfato [PF₆], nitrato [NO₃], sulfato [SO₄] e acetato [C₂H₃O₂] foram sintetizados por Wilkes e Zaworotko em 1992. A partir daí, um grande número de LI com cátions orgânicos e ânions inorgânicos ou orgânicos foram desenvolvidos e estudados.^{32,34} Os cátions mais típicos possuem heterociclos nitrogenados aromáticos como imidazol, pirrol e piridínio, ou cátions acíclicos como fosfônio, sulfônio e amônio (**Figura 1**).

Devido às suas estruturas os LI demonstram várias propriedades intrínsecas como; baixa volatilidade e corrosividade, inflamabilidade, alta estabilidade térmica e química, boa condutividade térmica e alta mobilidade iônica.³² Estas propriedades estão sendo exploradas em diversas aplicações como solventes para reações orgânicas, catalisadores, reações químicas, solventes em biociência (e.g. solventes de celulose) ou eletrólitos para baterias, células de combustível e células solares.³⁷ O número de campos de aplicação dos LI aumenta constantemente devido ao grande número de possíveis alterações estruturais. Mudanças estruturais específicas, como diferentes comprimentos de cadeia lateral, funcionalização do cátion com grupo polar ou troca do ânion, podem causar variações na viscosidade, condutividade iônica e solubilidade, mudanças nas temperaturas de degradação (T_d) e transição vítrea (T_g).^{30,32,38-40} Por exemplo, o aumento do comprimento da cadeia lateral do cátion 1-alkil-3-metilimidazólio de -C₄H₉ para -C₁₀H₂₁ causa redução da T_d ,³⁴ e a troca de um ânion mais hidrofóbico bis(trifluorometilsulfonil) imida [NTf₂] para um mais hidrofílico tetrafluoroborato [BF₄] aumenta dramaticamente a solubilidade em água, mas diminui a T_d .³⁴

Os LI também são utilizados nas áreas de biociências e bioengenharia por apresentarem propriedades antimicrobianas,⁴¹⁻⁴³ antitumorais, antioxidantes⁴⁴ e muitas vezes possuírem baixa toxicidade aos leucócitos humanos,⁴² especialmente quando derivados do cátion imidazólico. Sais de imidazolio podem ser encontrados na natureza, por exemplo, as Lepidilinas A e B (**Figura 2**) foram isoladas a partir das raízes de maca peruana *Lepidium meyenii*⁴⁵ e demonstram propriedades anticancerígenas.

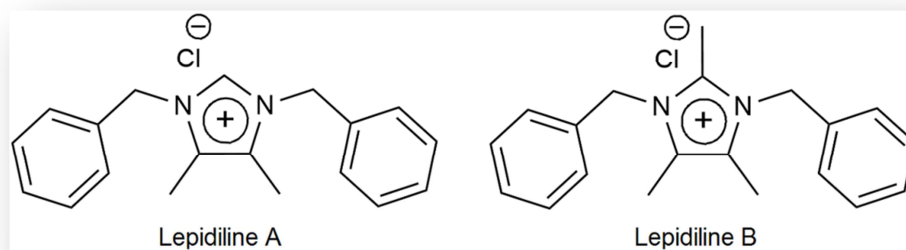


Figura 2. Estruturas de Lepidilina A e Lepidilina B, sais de imidazolio naturais.⁴⁵

Os LI são frequentemente referenciados como solventes verdes, podendo reduzir o uso de solventes orgânicos voláteis, perigosos e poluentes, e tonando a síntese de novos materiais avançados em mais ambientalmente amigáveis. Devido às suas propriedades físico-químicas únicas, a utilização de LI na síntese de materiais pode produzir morfologias diferenciadas e propriedades que não são acessíveis através da utilização solventes orgânicos convencionais ou água. Alguns desses LI são utilizados em polímeros como plastificantes, lubrificantes, agentes de reforço e/ou interfaciais para melhoria de propriedades como de barreira, mecânicas e térmicas.³⁰ O nosso grupo vem estudando os efeitos da sua aplicação como “direcionadores de morfologia” (*morphology drivers*) para o processo de formação de nanopartículas cerâmicas^{17,46} e sua função como compatibilizantes em vários sistemas poliméricos.⁴⁷⁻⁵⁰ A utilização de LI em sistemas orgânicos e inorgânicos será descrita em detalhes nas seções seguintes.

3.2 NANOPARTÍCULAS CERÂMICAS

Nanopartículas cerâmicas são constituídas principalmente de óxidos, carbonetos, fosfatos e carbonatos de metais e metaloides. Sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), titânia (TiO_2), zircônia (ZrO_2) e hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) são os exemplos mais utilizadas devido à sua alta resistência térmica e mecânica, além de inércia química.⁵¹ Seu principal campo de aplicação são revestimentos, onde por exemplo, alumina é adicionada à revestimentos em partes de faróis, para-brisas, lentes ópticas, além de pisos para torná-los resistentes à abrasão e desgaste.⁵² Outras aplicações de alumina incluem membranas em células de combustível e isolantes. A titânia é um material fotocatalítico com amplas características dielétricas e óticas dividido às diferentes estruturas cristalinas. As nanopartículas de titânia têm uma variedade de usos inclusive em revestimentos altamente reflexivos,⁵³ pigmentos avançados e em materiais UV-resistentes.⁵⁴ A sílica é amplamente utilizada como carga de reforço em compósitos de engenharia, incluindo como aditivo para plásticos, borrachas, concreto e outros compósitos de construção.⁵¹ Devido à sua biocompatibilidade as nanopartículas cerâmicas são aplicadas no campo biomédico em instrumentação médica e implantes,⁵⁵ sendo também consideradas excelentes veículos para fármacos, genes ou proteínas.⁵⁶ As nanopartículas cerâmicas demonstram um grande potencial de adsorção de moléculas orgânicas, onde esta propriedade esta diretamente relacionada com o aumento da área superficial das cargas em nanoescala. Por exemplo, em nanopartículas de sílica menores que 5 nm mais da metade do total de átomos de Si estão presentes na superfície, aumentando consideravelmente a proporção de grupos silanol (= Si-OH).⁵¹

3.2.1 Materiais Porosos e sua Caracterização

Materiais porosos são materiais com cavidades, canais ou interstícios. As características de um material poroso são dependentes da quantidade, tamanho, arranjo e forma dos poros, assim como da composição do material em si. Porosidade é a razão entre o volume de poro total relativo ao volume aparente do material. De acordo com a classificação feita pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (*The International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) materiais porosos podem ser agrupados em três categorias principais. Dependendo do seu diâmetro de poro, existem materiais micro- (< 2 nm), meso- (entre 2 nm e 50 nm) e macroporosos (> 50 nm).⁵⁷ A morfologia e a estrutura dos poros

podem ser avaliadas por estudos microscópicos, incluindo as Microscopias Eletrônicas de Varredura (SEM) e Transmissão (TEM). Exemplos de imagens de microscopia eletrônica de sílica macro- e mesoporosa são apresentados na **Figura 3**.

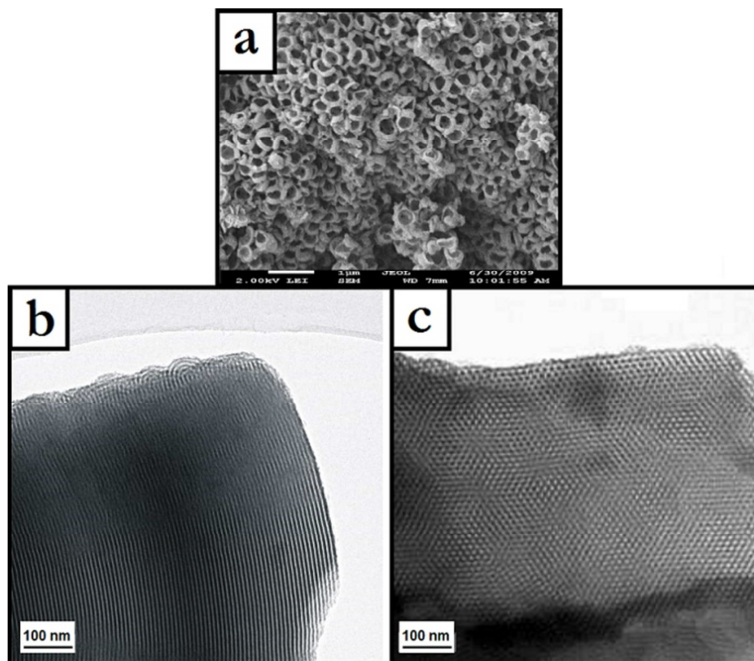


Figura 3. Avaliação da porosidade via microscopia eletrônica. (a) Imagem de SEM de sílica macroporosa utilizada para síntese de biodiesel⁵⁸ e (b) imagens de TEM de sílica mesoporosa SBA-15 (tamanho de poros 7 nm), mostrando uma secção longitudinal com ordenação lamelar e (c) uma secção transversal com poros hexagonais.⁵⁹

As técnicas microscópicas demonstram ordem e tamanho de poros em uma pequena extensão, portanto são normalmente apoiadas por estudos de adsorção de gases, difração de raios-X (XRD), espalhamento de raios-X (SAXS) ou espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR). Os três primeiros fornecem informações sobre o volume do material e das características de ordenação à longa distancia. Entre as técnicas, NMR é a única que demonstra as interações a nível molecular tanto no interior da estrutura do silicato quanto entre o silicato e um *template* (se aplicado).

A área superficial é um dos parâmetros diretamente dependente da porosidade. A área superficial total do material é a soma da área superficial externa (incluindo a rugosidade das partículas) e interna (fissuras profundas, dobras, poros abertos). A área superficial específica é área superficial total de um material por unidade de massa (m^2/g) ou de volume (m^2/cm^3). A área superficial específica pode ser determinada por medidas geométricas, por sedimentação, condutância, cinética, espalhamento de luz dinâmico, adsorção ou permeabilidade de gases.⁶⁰

Caracterização via Adsorção de gases

O método mais frequentemente utilizado para caracterização da área superficial é a adsorção física de gás (nitrogênio, criptônio ou argônio) sobre a superfície da amostra em temperaturas criogênicas. Isto porque a adsorção do gás é favorecida a baixas temperaturas (no ponto de ebulição de nitrogênio líquido $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, ou argônio líquido $-186\text{ }^{\circ}\text{C}$). Este método mede a quantidade de gás adsorvido na superfície do material suficiente para formar uma multicamada, “preenchendo os poros”. Quando a área ocupada por cada molécula de gás é conhecida, uma área coberta por um adsorbato pode ser calculada a partir do número total de moléculas de gás. A análise completa de adsorção e dessorção é chamada de isoterma de adsorção. As isotermas padronizadas pela IUPAC são apresentadas na **Figura 4**.⁵⁷

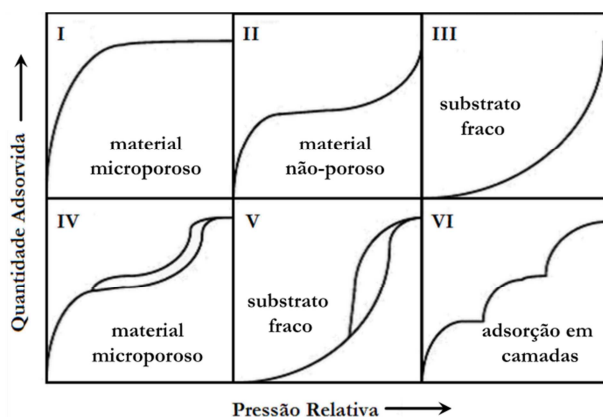


Figura 4. Tipos de isotermas de adsorção. Adaptação de Sing *et. al.*⁵⁷

Diferentes interações entre gás e sólido, assim como o teor de porosidade no sistema, causam variações no comportamento da isoterma. A isoterma I é típica para materiais microporosos como zeolitas ou carvão ativado, onde a adsorção é limitada a algumas camadas moleculares, a superfície é energeticamente uniforme e as espécies adsorvidas não interagem entre si. A isoterma II descreve a adsorção em multicamadas para materiais não porosos ou macroporosos. As isotermas III e V são características para materiais com fracas interações com gás adsorvido e substratos fracos, como a adsorção de nitrogênio em polietileno (PE). As isotermas IV e V possuem histereses e são típicas de materiais mesoporosos onde ocorre a adsorção em multicamadas e a condensação capilar. A condensação capilar é um fenômeno pelo qual um gás condensa-se em uma fase semelhante a um líquido em um poro sob uma pressão inferior a de saturação do líquido. A distribuição do tamanho dos poros mais estreita é representada pela fase de condensação capilar mais definida. A isoterma VI representa a

adsorção em camadas gradual, característica de materiais não porosos ou com superfície não uniforme, como a adsorção de criptônio ou argônio na superfície de carbono grafitizado.⁵⁷

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é geralmente usada para avaliar os dados de adsorção de nitrogênio em multicamadas medidos como uma função da pressão relativa. Este método gera um resultado da área superficial específica em unidades de área por massa de amostra. Para transformar a área de superfície específica por volume é necessário multiplicar a área da superfície BET obtida com a densidade do material. Esta teoria é utilizada para determinar a área de superfície de um material, micro-, meso- macro ou não poroso.⁶¹

Para calcular o volume e tamanho dos poros a teoria de Barrett, Joyner e Halenda (BJH) deve ser aplicada.⁶² Este modelo baseia-se em uma suposição que os poros têm uma forma cilíndrica e que o raio dos poros é igual à soma do raio de Kelvin (r , derivado a partir da equação de Kelvin, **Equação 1**) e a espessura do filme adsorvido na parede do poro. As duas técnicas são referenciadas por organizações de padronização como *International Organization for Standardization* (ISO) e *American Society for Testing and Materials* (ASTM). A utilização da isoterma de adsorção para caracterizar as propriedades da sílica tem sido realizada em vários estudos.⁶³⁻⁶⁴

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad \text{Equação 1.}$$

Equação de Kelvin, onde p é a pressão de vapor real (em Pa), p_0 é a pressão de vapor saturado (em Pa), γ é a tensão superficial (em J/m²), V_m é o volume molar do líquido (em m³/mol), R representa a constante universal dos gases (8,314 J/K·mol), r é o raio da gota (em m) e T é a temperatura (em K).

Caracterização via Difração de Raios X (XRD) e Espalhamento de Raios X em Baixos Ângulos (SAXS)

Através do método XRD é possível determinar a ordenação estrutural do material poroso. O comprimento de onda de raios X (λ) varia entre 0,1 e 0,2 nm e a difração é coletada em ângulos baixos (0,2 – 5°) ou altos (1 – 45°). Os arranjos ordenados em longa distância e a simetria estrutural podem ser estudados através de avaliação das posições dos picos utilizando lei de Bragg (**Equação 2**).

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Equação 2.

Lei de Bragg, onde d é a distância entre arranjos ordenados (em nm), 2θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado (em graus), λ o comprimento de onda dos raios-X incidentes (em nm) e n é um numero natural.

Os picos presentes no difratograma de sílica amorfa são derivados a partir de ordem a longas distancias (longo alcance), ao invés de ordem cristalina dos átomos. Este tipo do material demonstra poucos picos em ângulos altos. Normalmente, nesta faixa angular é possível observar um pico largo chamado de halo amorfo, em torno de $20 - 40^\circ 2\theta$ para materiais mais ordenados, ou em torno de $10 - 20^\circ 2\theta$ para materiais menos ordenados. Esta distribuição é característica para os tamanhos das ligações Si-O em sílica amorfa.^{67,68} Em ângulos baixos, até cinco picos podem ser observados, fazendo esta faixa angular mais apropriada para determinação deste tipo de material.

As distâncias observadas pelo XRD de baixo ângulo entram na área de alcance de detecção do SAXS (até 150 nm) fazendo esta técnica ideal para avaliar sílica porosa. Outra vantagem do SAXS é a possibilidade de analisar uma amostra sem alterar seu estado original, seja no estado liquido ou em pó. Esta característica abre possibilidades para estudos *in situ* como: evolução do sistema em função do tempo, efeito de aquecimento ou efeito da deformação.

SAXS é uma técnica onde os raios X são espalhados por domínios de matéria uniforme, onde a densidade eletrônica é diferente do meio, na faixa nanométrica (**Figura 5**).⁶⁹

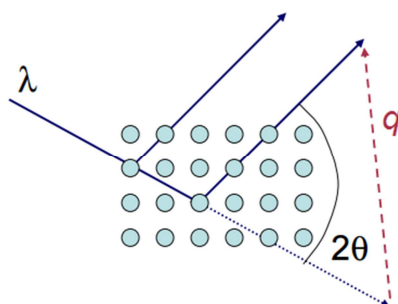


Figura 5. Espalhamento de raios X. Adaptado da referência.⁷⁰

No caso do espalhamento, o d representa aproximadamente o tamanho de domínio, que pode ser calculado utilizando a **Equação 3**.

$$|q| = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad \text{Equação 3.}$$

Vetor de espalhamento, onde d é o tamanho do domínio (em nm), 2θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado (em graus), λ o comprimento de onda dos raios-X incidente (em nm).

O tamanho de poro, a área superficial específica, a rugosidade e a compactação podem ser determinados a partir da análise do perfil da curva de SAXS. Por exemplo, o pico central de intensidade do espalhamento $I(q)$ fica mais amplo quando o tamanho do domínio (partícula ou vazio) diminui. A $I(q)$ da radiação espalhada a partir de N objetos em um volume (V) é descrita pela **Equação 4** e corresponde às correlações espaciais na amostra.⁶⁹

$$I(q) = \Psi P(q) S(q) \quad \text{Equação 4.}$$

Intensidade do espalhamento $I(q)$, onde $\Psi = N/V$ é a densidade numérica de partículas individuais que espalham os raios X, $P(q)$ é um fator de forma e $S(q)$ é um fator de estrutura.

Um conjunto de objetos individuais que espalham os raios X possuem um fator de forma $P(q)$ e um fator de estrutura $S(q)$. O $P(q)$ depende da razão de aspecto (a relação proporcional entre a largura e altura) da partícula que apresenta perfis de SAXS diferentes, como demonstrado na **Figura 6a**. O fator $S(q)$ descreve as interações, por exemplo eletrostáticas, entre as partículas.

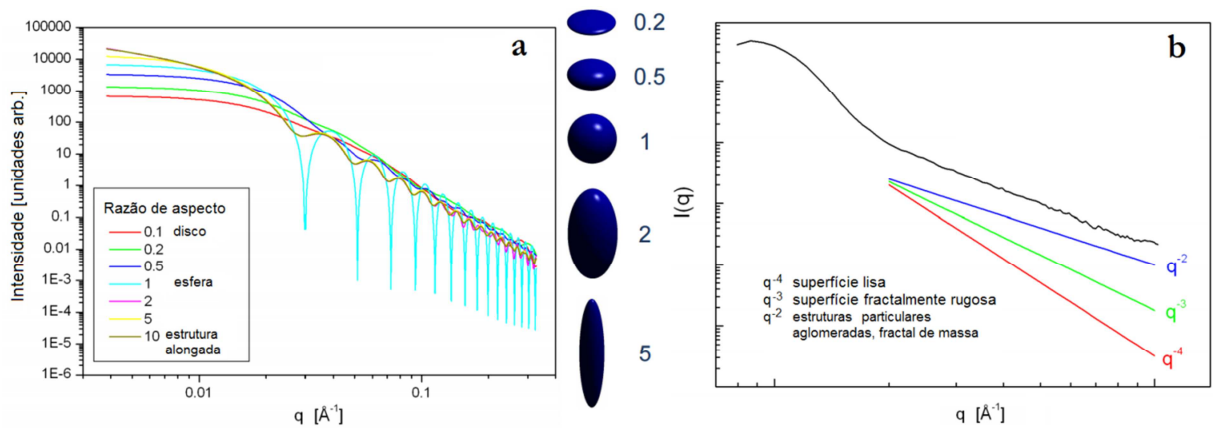


Figura 6. Estudo de perfil das curvas de SAXS. (a) Perfis de SAXS dependendo da razão de aspecto. (b) Lei do Porod, onde a superfície da partícula depende da inclinação da curva de SAXS. Adaptado da referência.⁷⁰

A $I(q)$ também depende do contraste entre objeto e matriz, da geometria do equipamento e da distribuição de tamanhos. O contraste eletrônico é o número de eletrons

espalhados por uma amostra proporcional ao seu volume total, e quando o contraste é maior a $I(q)$ aumenta.

Para se extrair os dados da região em baixos valores de q é necessária a aplicação da aproximação de Guinier, onde na região de baixos q a intensidade depende do raio de giro $G(r)$ da partícula.⁷¹ Nas regiões de q muito alto para a aproximação de Guinier, mas muito baixos para a aplicação da equação de Bragg, aplica-se a lei do Porod, onde a amostra é descrita pela densidade de espalhamento. A lei do Porod é uma lei de potencia que caracteriza as superfícies e interfaces específicas (**Equação 5**).⁶⁹

$$I(q) \sim Sq^{-4}, \quad I(q) \sim S'q^{-(6-d)} \quad \text{Equação 5.}$$

Lei do Porod. Acima para superfícies lisas. Abaixo para superfícies fractalmente rugosas, onde d é dimensão fractal e S é área de superfície.

A inclinação da curva $\ln(I(q))$ versus $\ln(q)$, é relacionada com a natureza da superfície de partículas (**Figura 6b**). Quando duas partículas estão separadas por uma interface bem definida, as partículas têm superfície lisa, e a inclinação é igual -4. Quando a inclinação varia entre -4 e -3 as superfícies são fractalmente rugosas (auto similar em diferentes escalas) e são descritas pelo fractal de superfície. No caso das aglomerações que seguem a teoria fractal, um modelo de fractal de massa é utilizado e a inclinação é menor que -3. A avaliação de materiais porosos através da técnica de SAXS tem se mostrado bem sucedida em vários estudos na literatura.⁷²⁻⁷⁴

3.2.2 Síntese de Nanosílica

Um dos métodos mais simples de preparação de nanopartículas cerâmicas é pela redução da dimensão original utilizando moagem mecânica (*top-down*). No entanto, no caso da sílica provinda de recursos naturais existe um problema devido às impurezas metálicas, as quais são desfavoráveis para aplicações científicas e industriais avançadas. Outra questão é a falta de controle do tamanho, da porosidade e consequentemente das propriedades físico-químicas da nanosílica. Assim, em sistemas afetados por estes revezes, o foco é dado à sílica sintética (sílica coloidal, géis de sílica e sílica precipitada) produzida principalmente em forma de pó amorfo, diferentemente da sílica mineral natural que existe na forma cristalina (quartzo, tridimite, cristobalita).⁵¹

Quatro abordagens principais têm sido utilizadas na síntese química de partículas de sílica (*bottom-up*). A primeira consiste na decomposição de precursores orgânicos de sílica em chama. Este processo é referido como condensação química de vapor (*chemical vapor condensation*, CVC). Um processo CVC típico inclui reação de tetracloreto de silício (SiCl_4) com hidrogênio e oxigênio, e formação de sílica pirogênica. Infelizmente, este método não permite um controle de tamanho e morfologia de partícula e da composição de fase.⁵¹

Outro método químico de síntese de nanosílica é realizado através de microemulsão por micela reversa (**Figura 7**).

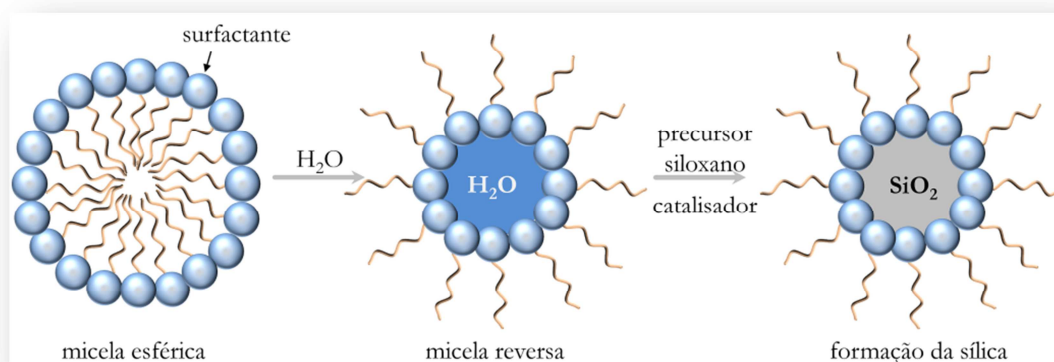
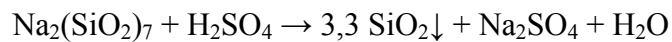


Figura 7. Síntese de nanosílica através de microemulsão por micela reversa.

Neste método os surfactantes (agentes de atividade superficial ou tensoativos) dissolvidos em solventes orgânicos formam micelas esféricas. Os surfactantes são anfífilicos, ou seja, possuem uma parte hidrofílica (cabeça) e outra hidrofóbica (cauda). Na presença d'água, formam micelas reversas onde os grupos polares organizam-se (cabeça-cabeça) para formar microcavidades contendo água. Quando um precursor siloxano e catalisador são adicionados a este sistema, a sílica tende a crescer nas microcavidades (**Figura 7**). O alto custo e as dificuldades de remoção dos surfactantes dos produtos finais são as principais desvantagens deste método.⁵¹

O terceiro método de síntese comumente utilizado envolve a formação de sílica por precipitação. Em 2014 o mercado de sílica precipitada representou um montante de ~ USD 1,6 bilhões, onde seus principais mercados envolvem aplicações na produção pneus com baixa resistência ao rolamento, na produção de solados ou como corretores das características de fluxo em produtos alimentares.⁷⁵ Esta síntese inclui a reação de uma solução aquosa de silicato de sódio (conhecido como vidro líquido ou água de vidro) com um ácido mineral (por exemplo H_2SO_4) (**Equação 6**), onde a formação de gel é evitada com a aplicação de uma forte agitação sob alta temperatura.



Equação 6. Reação de formação de sílica precipitada.

Neste caso, sílica amorfa é produzida na forma de uma suspensão de partículas (*slurry*). As etapas seguintes de preparação envolvem a filtração, lavagem e secagem da sílica. As propriedades estruturais, como o tamanho de partícula e a porosidade, podem ser controladas através da manipulação de parâmetros como; (i) composição, concentração e proporção dos reagentes na solução de precipitação; (ii) velocidade de agitação; (iii) tempo e temperatura reacional.⁷⁶

Um quarto método, com baixo custo de produção, elevado rendimento e alta controle de morfologia em baixas temperaturas, que pode ser utilizado na produção de nanosílica é o processo sol-gel.⁷⁷

3.3 PROCESSO SOL-GEL

Soluções coloidais (sol) e redes integradas (gel) são formas da matéria existentes naturalmente em materiais, como pigmentos e argilas, e substâncias, como sangue e leite. Sol é uma suspensão coloidal estável de partículas sólidas numa fase líquida. Para sol existir é necessário que as partículas sólidas sejam mais densas que o líquido circundante, mas também suficiente pequenas (2 nm-0,2 µm) para que as forças de dispersão sejam maiores que a da gravidade. O processo de gelificação ocorre no momento em que as partículas sólidas de sol se atraem e formam ligações entre si, ocorrendo então um enrijecimento do sistema pela formação de um gel. Gel é uma rede tridimensional contínua, porosa e rígida, em uma fase líquida, limitada somente pelo tamanho do recipiente. Se o líquido é principalmente composto por água, o gel é chamado de hidrogel.^{78,79} O primeiro gel de silício foi sintetizado por Ebelmen em 1846.⁸⁰ Desde este tempo um grande número de diferentes géis foram progressivamente sintetizados e várias técnicas vem sendo desenvolvidas.^{78,79,81,82} Durante muito tempo, as técnicas de sol-gel foram utilizados para fabricação de vidros e cerâmicas (óxidos, nitretos ou sulfetos).⁸¹ Estudos mais recentes deste processo concentraram-se em aplicações óticas e elétricas,^{83,84} de energia solar,⁸⁵ biociências⁸⁶ e em revestimentos de proteção.⁸⁷

3.3.1 Síntese Sol-Gel

A preparação de materiais utilizando o método sol-gel consiste nos seguintes passos: (i) preparação de um gel a partir de precursor orgânico e/ou inorgânico; (ii) envelhecimento do gel sob condições controladas e (iii) tratamento térmico do gel. A maioria dos trabalhos nesta área utilizam alcóxidos de metais e cloretos metálicos como precursores. Estes formam monômeros que são solúveis em solventes orgânicos comuns, especialmente alcoóis. No caso da sílica, o processo sol-gel inicia-se com a hidrólise do precursor alcóxido silano Si(OR)_n , onde R é um grupo alquil ($\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$). A reação de hidrólise consiste em substituição dos grupos alcóxidos (-OR), com grupos hidroxílicos (-OH) e formação de moléculas de álcool ROH como subproduto. Para melhorar a miscibilidade do precursor alcóxido silano em água, e consequentemente facilitar a hidrólise, alcoóis (como etanol ou isopropanol) são utilizados como agentes de homogeneização (co-solventes). A etapa seguinte do processo envolve reações de policondensação dos grupos silanol (silanol-éter e silanol-silanol) e formação de subprodutos como água e/ou álcool. Consequentemente, uma estrutura reticulada de ligações de siloxano é formada. Os precursores alcóxido silanos mais comumente utilizados na síntese de sílica sol-gel são o tetrametoxisilano (TMOS, $\text{Si(OCH}_3)_4$) e tetraetoxisilano (TEOS, $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$). A reação de formação de gel de sílica a partir de TEOS é apresentada na **Equação 7**.^{31,78,79,88}

Hidrólise do grupo alcóxido: $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si(OH)}_4 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Condensação do grupo silanol: $\text{Si(OH)}_4 + (\text{OH})_4\text{Si} \rightarrow (\text{OH})_3\text{Si-O-Si(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 $\equiv\text{Si(OC}_2\text{H}_5) + \text{HO-Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$

Equação 7. Reação de formação de sílica gel a partir de tetraetoxisilano (TEOS).

3.3.2 Parâmetros de Influência do Processo Sol-Gel

O processo sol-gel é um método de síntese muito flexível, mas ao mesmo tempo sensível. Alguns dos principais fatores que afetam as taxas das reações de hidrólise e condensação são: (i) pH, (ii) concentração de reagentes, (iii) temperatura e tempo de reação e de maturação, (iv) tipo de precursor, (v) presença de íons e a (vi) natureza e concentração do catalisador quando aplicado. O pH, a natureza e a concentração do catalisador, a razão molar $\text{H}_2\text{O/Si}$, e a temperatura são identificados como os fatores mais importantes.

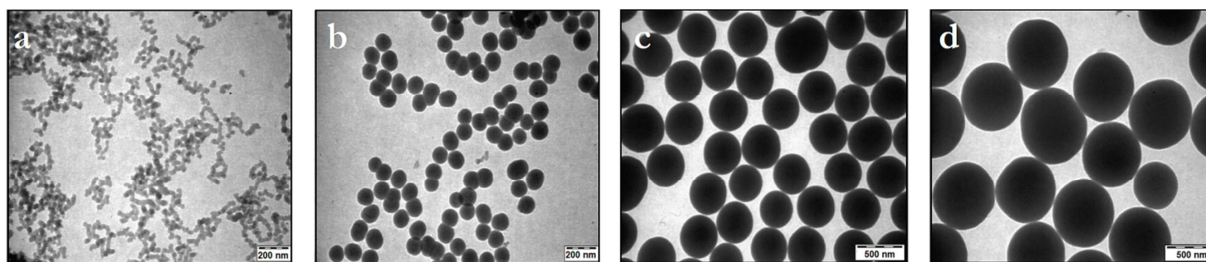


Figura 8. TEM das sílicas obtidas em diferentes parâmetros da reação sol-gel possibilitando uma grande variação dos tamanhos de partícula; (a) ~21 nm, (b) ~131nm, (c) ~369 nm e (d) ~565 nm.⁵¹

Assim, controlando e otimizando estes parâmetros, é possível variar amplamente a estrutura e as propriedades da rede inorgânica formada.^{51,78,79} A **Figura 8** representa exemplos de nanopartículas de sílica com diversos tamanhos, formadas em diferentes condições de síntese.

Influência do pH/catalisador

A microestrutura da sílica, e também de outros óxidos obtidos pelo processo sol-gel, depende da cinética das reações de hidrólise e condensação que são fortemente controladas pelo pH. Assim, em condições ácidas, os géis densos e microporosos com tamanho dos poros < 2 nm são obtidos. Os géis mesoporosos, com poros de tamanho entre 2 e 50 nm, são normalmente obtidos em pH básico.⁸⁶ Devido à baixa polaridade da ligação Si-O em alcóxidos de silício, o processo de gelificação é lento. Isto é causado pela baixa carga positiva dos átomos de Si (em TEOS, $\delta^+ = 0,32$) que faz com que a hidrólise exiba um mínimo em pH = 7.⁷⁸ A taxa de hidrólise aumenta exponencialmente tanto em pH mais baixo quanto mais elevado, excluindo o ponto isoelétrico da sílica pH = 2,2, onde não é possível a formação de sol estável. Por exemplo, o tempo de gelificação de TEOS dissolvido em etanol, foi reduzido de 1000 h para 92 h quando HCl foi adicionado.⁷⁸

Os dois principais mecanismos de crescimento de silicatos conhecidos são dependentes do tipo de catálise aplicada. A catálise básica faz com que a etapa de condensação seja muito mais rápida que a de hidrólise, fazendo com que o número de núcleos de crescimento de sílica seja menor e todo precursor hidrolisado tenda a se associar ao agregado previamente formado. Este mecanismo é normalmente referenciado como monômero-agregado (*monomer-cluster*). Este tipo de crescimento resulta na formação de poucos aglomerados grandes de alta compactação (**Figura 9a**).⁷⁸ Um trabalho pioneiro sobre a síntese de partículas de sílica esféricas e monodispersas foi publicado por Stöber *et. al.* em

1968. Utilizando soluções aquosas de álcool e alcóxidos de sílica na presença de amônia (catalisador básico) foi possível sintetizar partículas de sílica com tamanhos variando entre 5 e 2000 nm.⁸⁹ Já com a utilização de catálise ácida há uma inversão deste mecanismo de crescimento. Neste caso a etapa de hidrólise é muito mais rápida que a de condensação, induzindo a um mecanismo de agregação dos domínios referenciado como agregado-agregado (*cluster-cluster*). Isto causa a formação de um grande número de núcleos de sílica e resulta em formação lenta de agregados de baixa compactação (**Figura 9b**).⁷⁸

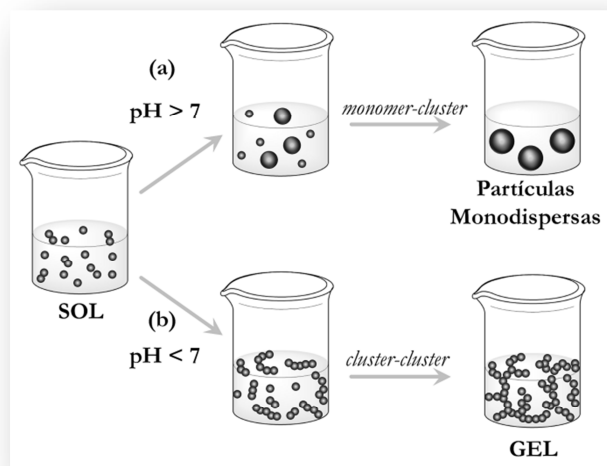
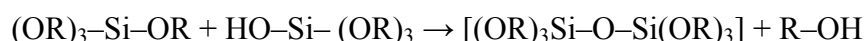
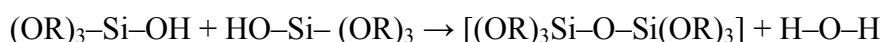


Figura 9. Processo sol-gel em condições (a) básicas e (b) ácidas.

Influência da razão molar H_2O/Si

Para que as reações de hidrólise e condensação convertam completamente o alcóxido de silício em sílica, dois mols de água são necessários para cada mol do precursor siloxano ($R = 2$). A variação da razão molar H_2O/Si , ou seja, da quantidade de água adicionada no passo de hidrólise, determina se os alcóxidos são completamente hidrolisados ou não e quais as espécies intermediárias ($[(OR)_2-Si-(OH)_2]$ ou $[(OR)_3-Si-(OH)]$) são formadas (**Equação 8**).



Equação 8. Reação de formação de espécies intermediárias do processo sol-gel.

A presença de monômeros parcialmente hidrolisados podem afetar a composição e a homogeneidade do material final. Sakka *et. al.* demonstraram que a variação de R entre 1-2

em pH ácido produz soluções com viscosidades diferentes, adequados para a aplicação da técnica de *spin-coating*. Estas soluções demonstraram uma forte dependência da concentração sobre a viscosidade intrínseca. Em comparação, quando amostras foram preparadas com $R > 2$ e/ou pH básico, não era possível formar soluções com viscosidades adequadas.^{90,91}

Quando a concentração de alcóxido é fixa, um aumento da quantidade de água aumenta a taxa de hidrólise e de condensação. Assim, vários autores declaram que $R = 2$ é insuficiente para hidrólise completa e formação do gel reticulado e propõem valores de R mais elevados.^{92,93}

Fardad *et. al.* realizaram um estudo da dependência do excesso de água ($R > 2$) na estrutura de poros em filmes finos. Eles demonstraram que aumentando o excesso d'água os filmes produzidos foram mais homogêneos, com menor tamanho de poros e sofreram menor efeito de contração durante a secagem.⁹⁴

Influência do envelhecimento e secagem

Em vários sistemas a reação de condensação continua após o ponto de gel.⁷⁸ Desta forma, para aumentar o rendimento de reação, o envelhecimento em condições controladas (temperatura, umidade) é introduzido. A área de superfície específica, a porosidade e o tamanho dos poros são altamente dependentes do tempo de envelhecimento, onde um envelhecimento mais longo favorece a formação de sólidos mesoporosos com elevadas áreas superficiais específicas e distribuição de tamanho de poro mais estreita.⁹⁵

Os géis podem ser secos termicamente sob pressão ambiente ou com líquido supercrítico formando xerogéis ou aerogéis, respectivamente. Os xerogéis e aerogéis são materiais sólidos particulados micro- ou mesoporosos com áreas de superfície elevadas, propriedade extremamente importante nas áreas de catálise e isolamento. Devido à diferença na forma de secagem, xerogéis são normalmente mais densos que aerogéis. O aumento da pressão capilar, devido à interface líquido-vapor, faz com que a estrutura do gel contraia e colapse. Para atingir um material com áreas de superfície elevadas é necessário reduzir a pressão capilar durante a secagem. O fortalecimento da estrutura de gel, a modificação da superfície e a troca de solvente, são algumas técnicas utilizadas para suprimir esse tipo de tensão capilar.^{96,97} Por exemplo, o gel pode ser envelhecido em solução de silano para aumentar sua resistência e rigidez. Outra opção é substituição de líquido retido nos poros por um solvente de baixa tensão superficial. A introdução de líquido no estado supercrítico, por exemplo, CO₂, elimina a interface entre as fases líquida e de vapor deixando a estrutura do

aerogel menos compacta.⁷⁸ Em ambos os casos, o processo é altamente reprodutível e pode ser expandido para a fabricação de sílica amorfa em uma ampla gama de composições e formas: monólitos, barras, fibras, pós, revestimentos ou membranas porosas. A **Figura 10** representa as possibilidades de controle da morfologia final dependendo do método e tratamento utilizados.⁹⁸

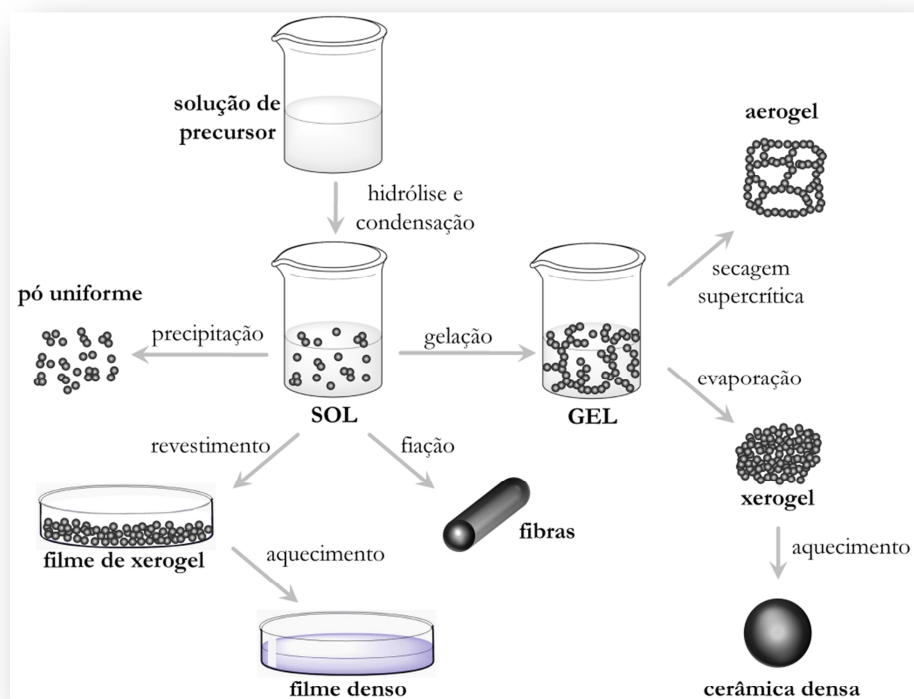


Figura 10. Passos do processo sol-gel para controlar a morfologia final do produto. Adaptação de Niederberger e Pinna.⁹⁸

3.3.3 Nanopartículas Híbridas Produzidas via Processo Sol-Gel

A criação de novos materiais para aplicações inovadoras é um dos grandes desafios científicos e técnicos atuais. Materiais híbridos inorgânico-orgânicos produzidos através do processo sol-gel permitem a incorporação permanente de grupos orgânicos em sistemas inorgânicos, integrando as propriedades de ambos os componentes. Nestes sistemas a natureza das interfaces internas tem um papel importante no estabelecimento das propriedades finais do material. Baseado no tipo da interface, existem duas classes principais de materiais híbridos formados através de processo sol-gel, onde; (i) componentes orgânicos e inorgânicos são incorporados apenas com ligações fracas (ligações-H, iônicas, van der Waals e interações π - π e eletrostáticas) e (ii) as duas fases são ligadas entre si através de ligações químicas fortes

(ligações covalentes ou iônico-covalentes). Estratégias para a síntese sol-gel de materiais híbridos têm sido amplamente discutidas em vários trabalhos.⁹⁹⁻¹⁰³ Um exemplo da primeira classe é o “aprisionamento” de molécula orgânica nas cavidades da rede inorgânica formada, de uma forma extremamente homogênea. As moléculas aprisionadas podem ser corantes como a rodamina 6G^{104,105} e o pireno¹⁰⁶, ou enzimas¹⁰⁷ em uma matriz de sílica. O aprisionamento pode ocorrer pela simples presença da molécula orgânica durante etapa de condensação. Um exemplo da segunda classe é a preparação de precursores alcóxissilanos organicamente modificados; $R'nSi(OR)_{4-n}$ ou $(OR)_{4-n}Si-R''-Si(OR)_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3$); e sua utilização nas etapas de hidrólise e condensação para formação de materiais híbridos. Deste modo, o grupo organofuncional ($-R'$) afeta a formação de rede inorgânica dependendo de sua estrutura química.¹⁰⁷

Uma das principais vantagens do processo sol-gel é a possibilidade de sintetizar materiais híbridos com partículas com tamanho, distribuição e morfologia controlados, através do monitoramento sistemático de parâmetros de reação (ver seção 3.3.2). Os híbridos formados a partir deste processo são mais adaptáveis à engenharia de materiais permitindo a obtenção de propriedades específicas para uma vasta gama de aplicações.

3.3.4 Líquidos Iônicos Imidazólicos Aplicados ao Processo Sol-Gel

Materiais híbridos inovadores podem ser sintetizados através do método sol-gel utilizando LI imidazólicos como solventes,^{9,10,108} co-solventes,^{5,88} surfactantes, controladores de secagem,⁸⁸ modificadores de crescimento de cristais¹⁰⁹ assim como *templates*.¹²⁻¹⁶ A primeira tentativa de substituir solventes orgânicos convencionais por LI como meio reacional para a síntese de materiais inorgânicos foi no ano 2000 por Dai *et. al.*¹⁰ O 1-*n*-etil-3-metilimidazol bis(trifluorometilsulfonil) imida $[C_2MIm][NTf_2]$ foi introduzido para a preparação de gel monolítico de sílica (frequentemente chamado de ionogel), a partir de TMOS e com excesso de ácido fórmico. O gel formado foi um resultado de interpenetração de duas redes contínuas em 3D (sólido e LI), ou seja, consistiu do LI confinado dentro do esqueleto de uma estrutura de gel. O LI foi extraído com acetonitrila e sílica com área de superfície específica de 720 m²/g foi formada. Isto permitiu a formação de uma estrutura porosa, semelhante à de aerogéis, sem necessidade de utilização de líquido supercrítico. Adicionalmente, modificando a razão LI/sílica foi possível controlar o tamanho dos poros. O método mostrou ser um modo versátil de preparação de géis de alta porosidade.¹¹⁰

Kinoshita *et. al.* investigaram a influência da estrutura molecular de LI sobre a cristalinidade de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), preparado por um processo sol-gel utilizando dois LI imidazólicos como solventes; 1-*n*-etil-3-metilimidazol tetrafluoroborato $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{BF}_4]$ e 1-*n*-butil-3-metilimidazol tetrafluoroborato $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{BF}_4]$. Observando LI com mesmo ânion, mas diferentes comprimentos de cadeia lateral do cátion, foi possível demonstrar o papel do cátion. A aplicação de LI com cadeia mais longa causou formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ mais cristalino.¹⁰⁹

Seddon *et. al.* relataram sobre a preparação de sílica mesoporosa (MCM-41) com estrutura hexagonal em condições levemente básicas. Neste trabalho, o alquiltrimetilamônio, um *template* tradicional, foi substituído por LI imidazólico. A presença de LI baseados no 1-alquil-3-metilimidazol $[\text{C}_n\text{MIm}]$ demonstrou distribuição de poros estreita com grande área superficial, estrutura cristalina característica para MCM-41 e melhorias na ordenação lamelar, indicando a viabilidade dos LI como *templates* para este tipo da síntese.¹²

Zhou *et. al.* utilizaram 1-*n*-hexadecil-3-metilimidazol cloreto $[\text{C}_{16}\text{MIm}][\text{Cl}]$ como *template* para preparar sílica monolítica super-microporosa, com diâmetro do poro 1,3 nm, área de superfície $1340 \text{ m}^2/\text{g}$, e ordenação lamelar via técnica de *nanocasting*.¹⁵ O mesmo grupo investigou sílica lamelar altamente ordenada (diâmetro de poro 1,2-1,5 nm) e titânia mesoporosa utilizando 1-*n*-butil-3-metilimidazol tetrafluoroborato $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{BF}_4]$ e 1-alquil-3-metilimidazol cloreto $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{Cl}]$ como *templates*, extraíndo-os depois da síntese com acetonitrila ou calcinando em alta temperatura.^{13,111} Eles também sintetizaram a sílica mesoporosa com poros na forma de buracos de minhoca (*worm-like*) utilizando 1-*n*-butil-3-metilimidazol tetrafluoroborato $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{BF}_4]$. Neste trabalho os autores sugeriram um mecanismo chamado de “*hydrogen bond-co- π - π stack*”, para explicar como o LI presente no meio reacional se auto organiza e interage com a sílica. Neste mecanismo as ligações-H formadas entre o ânion $[\text{BF}_4]$ e a matriz de sílica, juntamente com os empilhamentos π - π dos anéis imidazólicos, levaram ao empilhamento mútuo e a formação de sílica mesoporosa (**Figura 11**).¹⁶

Karout e Pierre mostraram que a adição do LI imidazólico $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{BF}_4]$ na etapa de condensação aumentou o tempo de gelificação e, alterando as concentrações, foi possível controlar os tamanhos de poros dos xerogéis e aerogéis.⁵ Klingshirn *et. al.* utilizaram 1-*n*-butil-3-metilimidazol cloreto $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{Cl}]$ como aditivo químico para controle na etapa de secagem e de porosidade de sílica sol-gel.⁸⁸ Eles demonstraram que este LI causa formação de uma camada líquida não volátil na superfície das paredes dos poros, protegendo-os durante processo de evaporação. Isto permitiu as paredes dos poros se fortalecerem com o

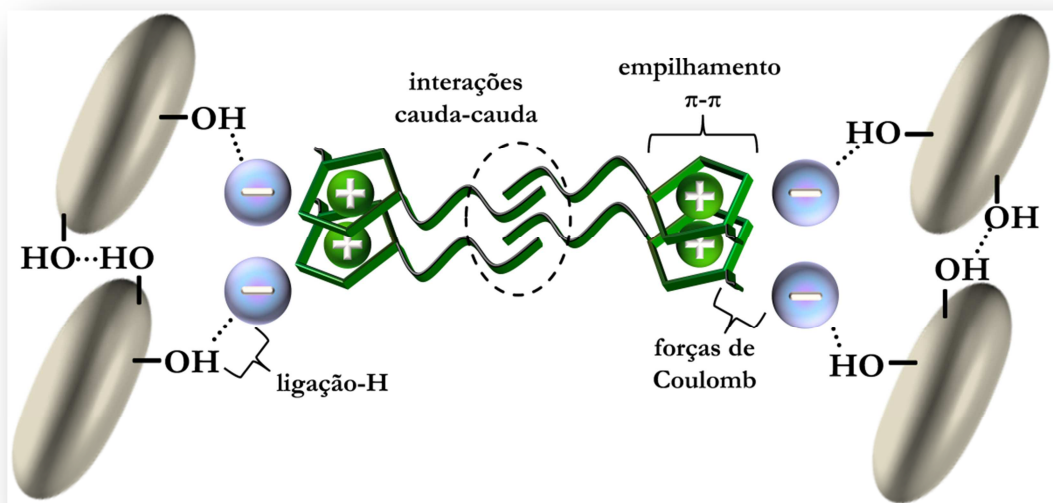


Figura 11. Representação esquemática do mecanismo “*hydrogen bond-co-π-π stack*” na sílica sol-gel. Adaptado de Zhou *et. al.*¹⁶

envelhecimento e durante a etapa de extração, por solvente ou calcinação, a estrutura da sílica não colapsou, formando uma morfologia altamente porosa.

Também foi relatada pelo nosso grupo a influência dos LI derivados do cátion 1-etileno glicol monometil éter-3-metilimidazol [C_3OMIm] na morfologia de xerogéis de sílica. A aplicação desta classe de LI resultou na formação de morfologias altamente distintas e dependentes do ânion, formando desde monólitos lamelares compactos com o ânion metanossulfonato [MeS], a pós de fluxo livre quando usando o ânion tetrafluoroborato [BF_4], até agregados semelhantes à porcelana com aplicação do ânion hexafluorofosfonato [PF_6].⁴⁶

Em suma, a aplicação dos LI no processo sol-gel permite o controle estrutural conduzido pela sua propriedade de auto-organização e interações seletivas entre LI e substrato. Os LI interagem com as partículas em crescimento através de um mecanismo chamado “*H-bond-co-π-π stack*”, permitindo a formação de novos materiais multifuncionais orgânico-inorgânicos em condições brandas de reação. Isto cria uma camada de solvatação dos LI ordenada na superfície da sílica, o que influencia as interações interfaciais. Deste modo, diferenças no tamanho, geometria, polaridade e forças de Coulomb entre ânions e cátions contribuem diretamente com o tamanho final, compactação e a morfologia das partículas de sílica.

Estes materiais formam uma nova família de sólidos resistentes à temperatura, que podem ser explorados em áreas como eletroquímica,¹⁰⁸ catálise¹¹² e biocatálise, ótica, sensores¹¹ e nanocompósitos. Tanto na aplicação *ex situ* dos híbridos de sílica/LI em câmara

de mistura com termoplásticos⁵⁰ quanto na formação *in situ* de nanocompósitos de, por exemplo, resina epoxídica^{48,49,113} melhoram significativamente as propriedades termomecânicas de matrizes poliméricas. Em tais sistemas os LI funcionam como agentes de compatibilização multifuncionais, que influenciam o tamanho, distribuição de tamanho e morfologia das partículas de sílica, consequentemente afetando as interações interfaciais e propriedades finais destes nanocompósitos.

3.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os nanocompósitos orgânico-inorgânicos existem na natureza em diversas formas. Carapaças de crustáceos, conchas de moluscos, dentes ou ossos são os exemplos que demonstram o equilíbrio entre durabilidade, resistência mecânica e outras características, como densidade, permeabilidade, cor ou hidrofobicidade. Os primeiros nanocompósitos de polímeros naturais como goma-arábica com metais (ouro, prata, cobre, mercúrio, entre outros) foram preparados já no início do século XIX. Nos últimos anos têm sido dada uma forte ênfase no desenvolvimento de materiais sintéticos, especialmente poliméricos, onde pelo menos uma das dimensões da carga encontra-se na ordem de nanômetros (inferior a 100 nm) (**Figura 12**). Grafeno, fulereno, nanofibras do carbono, nanotubos de carbono, argilas, nanopartículas cerâmicas (ver seção 3.2) e suas modificações são as cargas mais frequentemente utilizadas.¹⁸

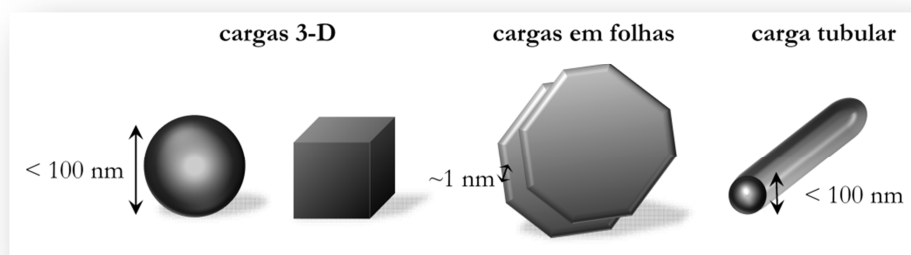


Figura 12. Representação esquemática das diferentes formas de nanocargas comumente aplicadas. Adaptado de Ajayan *et. al.*¹⁸

Hoje em dia existe um grande número de matrizes poliméricas que podem ser exploradas na formação de nanocompósitos, dependendo do tipo de aplicação: matrizes poliolefinas industrializadas [polietileno (PE) e polipropileno (PP)], polímeros condutores [polianilina (PANI) e polipirrol], biopolímeros [ácido polilático (PLA) e polihidroxibutirato

(PHB)] ou polímeros transparentes [poliestireno (PS) e polimetil-metacrilato (PMMA)].⁹⁹ As vantagens das nanopartículas como cargas incluem um eficiente reforço com uma excelente resistência mecânica, térmica e à abrasão, redução da contração/expansão térmica e tensões residuais, assim como melhoria nas propriedades óticas e elétricas. Nanopartículas não espalham a luz significativamente tornando mais fácil a formação de nanocompósitos com, por exemplo, melhor resistência mecânica que mantenham a sua claridade ótica. Adicionalmente, nanopartículas não criam grandes centros de concentração de tensão, assim não comprometem a ductilidade ou as propriedades elétricas do polímero.¹⁸ Utilizando a tecnologia de nanocompósitos poliméricos as propriedades diferenciadas podem ser atingidas com teores de cargas muito baixos. Esta combinação única das características de nanomateriais com o baixo teor de carga necessário para conferir mudanças na matriz gerou muito interesse no campo de nanocompósitos. Outro atrativo desta área é a possibilidade de fabricação e processamento destes materiais em procedimentos similares aos dos compósitos poliméricos convencionais, tornando-os particularmente atrativos do ponto de vista da manufatura.^{114,115}

3.4.1 Nanocompósitos Polímero-Sílica

A mistura de polímeros com nanocargas inorgânicas de sílica preparadas via processo sol-gel é uma maneira versátil de sintetizar nanocompósitos poliméricos. Este método permite a preparação de nanocompósitos a partir de; (i) cargas e matrizes poliméricas previamente sintetizadas, (ii) precursores inorgânicos que formarão a carga na presença de uma matriz polimérica, (iii) formação do polímero na presença de uma carga previamente sintetizada, além da (iv) formação simultânea *in situ* de matriz e carga.

Um dos aspectos mais importantes dos nanocompósitos polímero-sílica é a capacidade de atingir uma dispersão homogênea de nanocargas, o que determina o desempenho final dos nanocompósitos e a reprodutibilidade das propriedades. O mecanismo de crescimento de domínios de sílica na rota sol-gel é um fator importante para obter uma boa dispersão em nanocompósitos. O mecanismo *cluster-cluster* (ver seção 3.3.2) é considerado mais favorável para preparação dos nanocompósitos com alto desempenho devido à tendência em formar domínios de sílica menores e menos compactos.^{48-50,113,116} As técnicas comumente utilizadas para dispersar a nanosílica em matriz polimérica podem ser classificadas principalmente em (i) física e (ii) química. Os métodos físicos incluem mistura em solução e processamento no estado fundido, enquanto métodos químicos consistem principalmente em variações de polimerização *in situ*.^{51,114,115} A desvantagem da dispersão via mistura em solução, onde as

partículas estão dispersas em solução de polímero, é a tendência de separação de fase, aglomeração ou sedimentação de carga. O processamento no estado fundido permite dispersão mecânica da nanocarga e a interação com a matriz polimérica ao mesmo tempo sem presença de solvente. Isso é possível devido ao aumento da mobilidade molecular do polímero à temperaturas mais altas que T_m .¹¹⁷

O método de polimerização *in situ*, baseado na preparação de sílica via processo sol-gel na presença de polímero ou monômero, permite a formação de nanocompósitos em uma ou duas etapas. Os nanocompósitos de polímeros como PS,¹¹⁸ acetato de polivinila (PVA),¹¹⁹ PMMA,¹²⁰ polidimetilsiloxano (PDMS),¹²¹ poliacrilato,¹²² e resina epoxídica,^{48,49} já foram sintetizados com sucesso pela formação de sílica *in situ* a partir de TEOS. A manipulação das interações interfaciais orgânico-inorgânicas disponíveis neste método de síntese fornece mais possibilidades para superar o problema da aglomeração.

A força de ligação interfacial entre nanopartículas e matrizes é um dos fatores mais importantes para o controle das propriedades finais do nanocompósito. Uma forte interação interfacial está relacionada com a formação de uma camada amorfa de moléculas de polímero imobilizada nas nanopartículas. A região interfacial começa no ponto da partícula em que as propriedades diferem daquelas do volume da partícula e termina no ponto da matriz polimérica onde as propriedades tornam-se iguais às de volume da matriz. Esta pode ser uma região com as características químicas ou cristalinidade alterada, onde a mobilidade da cadeia de polímero é modificada. Esta região pode ter uma espessura entre 2 nm a 50 nm e o tamanho desta camada depende da dispersão, tamanho e formato de nanocarga.¹⁸

A superfície da sílica é polar, tendo grupos -OH, que causa aglomerações mesmo quando aplicada como nanocarga em matrizes polares como resinas epoxídicas.¹²³ Por isso, no caso da formação de nanocompósitos baseados em poliolefinas, uma das maiores dificuldades encontradas é a dispersão homogênea de nanocargas polares, como a sílica, devido à baixa polaridade da matriz. A força de ligação interfacial entre a carga (caráter polar) e a poliolefina (caráter apolar) é fraca.^{50,51,124} Para aumentar a força de ligação interfacial e obter-se uma dispersão homogênea, três principais estratégias podem ser aplicadas: (i) a modificação da superfície dos materiais inorgânicos, (ii) a modificação da superfície das matrizes poliméricas ou (iii) a aplicação de modificador interfacial ou compatibilizante.

A modificação da superfície da sílica com agentes de acoplamento do tipo silano ($\text{Si}(\text{OR})_3\text{R}'$) é uma das técnicas mais eficazes disponíveis e pode ser conduzida em sistema aquoso ou não aquoso. Estes agentes bifuncionais são comercialmente disponíveis e possuem dois grupos terminais funcionalmente ativos. Eles criam ligações entre sílica e polímero onde,

a parte $\text{Si}(\text{OR})_3$ reage com a sílica e o grupo funcional orgânico R' reage/interage com a matriz. A **Tabela 2** demonstra alguns agentes de acoplamento do tipo silano comumente utilizados.⁵¹

Tabela 2. Agentes de acoplamento do tipo silano comumente utilizados.⁵¹

<i>Nome (abreviação)</i>	<i>Formula</i>
Viniltriétoxisilano (VTS)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTS)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2$
3-Aminopropiltriétoxisilano (APTS)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
3-Mercaptopropiltrimetoxissilano (McPTS)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
Cloropropiltriétoxisilano (CPTS)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

Uma melhoria significativa nas propriedades térmicas e na dispersão foi conseguida nos nanocompósitos epóxi-sílica utilizando sílica modificada com grupos funcionais epoxidicos. A forte adesão interfacial formada aumentou a tenacidade à fratura em comparação com a matriz epoxidica pura.¹²⁵ Em outro estudo, sílica aplicada em resina epoxidica foi modificada com poliacrilamida (PAAM) e o nanocompósito obtido demonstrou melhoria na resistência ao desgaste quando comparado com matriz pura. O reforço foi atribuído às ligações covalentes entre nanocarga e matriz polimérica.¹²⁶

A aplicação de modificador interfacial ou compatibilizante que não reage com o sistema é uma forma extremamente prática para a melhoria da dispersão da sílica na matriz polimérica. Estas substâncias não formam ligações covalentes, mas são miscíveis e possuem algum tipo de interação com os componentes do compósito.^{51,114}

3.4.2 Líquidos Iônicos como Surfactantes em Nanocompósitos Polímero-Sílica

Inicialmente, LI eram aplicados quase exclusivamente na substituição de solventes orgânicos voláteis convencionais, transformando processos perigosos em recicláveis e ambientalmente amigáveis.¹²⁷ Mais tarde, o âmbito de aplicação foi amplamente expandido com a sua utilização, por exemplo, como eletrólitos em baterias e na preparação de nanomateriais. Especialmente a classe dos LI com cátion imidazólico foi aplicada em uma variedade de processos e materiais, o que é principalmente devido às suas propriedades facilmente ajustáveis através de mudanças estruturais de ambos o cátion e o ânion assim como a sua característica de auto-organização.

Através do método sol-gel, estes LI podem ser utilizados como aditivos funcionais em nanocompósitos poliméricos, melhorando, por exemplo, propriedades termomecânicas e de barreira.³⁰ A aplicação de sílicas xerogel modificadas com LI de cadeias alifáticas longas ligadas a seus cátions (LI-alquil) em PP (matriz apolar) no estado fundido proporcionou melhoria na dispersão e diminuição na compactação de carga (**Figura 13**). O sinergismo obtido pela adição da nanocarga cerâmica com os LI provocou um aumento na resistência térmica dos nanocompósitos. A ação compatibilizante do LI entre a matriz apolar e a carga polar foi comprovada pelo aumento da temperatura da cristalização (T_c).⁵⁰ Em sistemas de resina epoxídica com híbridos de sílica-LI formados através de polimerização *in situ* simultânea de carga e matriz, os LI-alquil produziram nanocompósitos com nanodomínios bem dispersos. Isto causou um aumento significativo na rigidez (módulo), devido à reticulação física por interação hidrofóbica entre as longas cadeias laterais alifáticas do LI. Porém, esta alta rigidez resultou em fragilidade tornando-os menos tenazes.⁴⁸ Por outro lado, a funcionalização de LI com grupo éter (LI-éter) ou carboxílico (LI-carboxílico) promoveu uma excelente dispersão de nanosílica, apresentando uma boa interação interfacial entre matriz e carga. Isto permitiu um bom equilíbrio entre rigidez e tenacidade em nanocompósitos. A capacidade de formação de ligações-H múltiplas dos LI-éter¹²⁸ (**Figura 16**) e ligações covalentes dos LI-carboxílico permitiram o ajuste da interface e produziram nanocompósitos tenazes sem perda considerável de rigidez.^{49,113} Estes exemplos mostram que a aplicação de LI é uma maneira versátil para o ajuste de propriedades em diferentes nanocompósitos poliméricos.

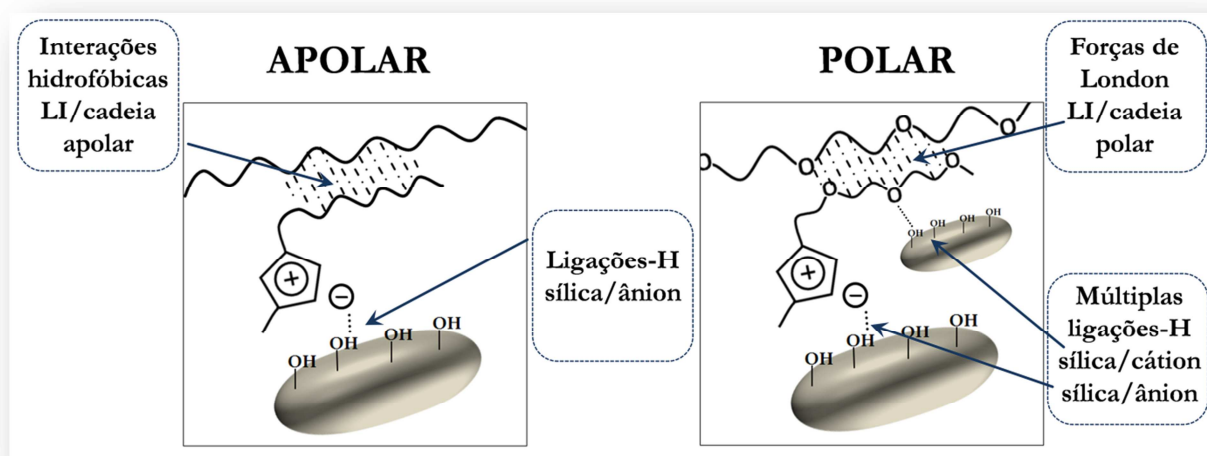


Figura 13. Tipos de interações entre LI-sílica e matriz polimérica polar ou apolar.

3.4.3 Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

Entre um grande número de polímeros termoplásticos disponíveis, o polietileno de alta densidade [PEAD, $-(CH_2-CH_2)_x-$] tem sido frequentemente utilizado em diferentes aplicações industriais e de engenharia, principalmente devido ao seu baixo custo, baixa demanda de energia para processamento e possibilidade de reciclagem. O PEAD é produzido a partir da polimerização de gás etileno (C_2H_4) por um processo sob condições de pressão e temperatura mais baixas que a do polietileno de baixa densidade (PEBD). Existem principalmente dois métodos de síntese do PEAD: (i) método de Ziegler com haletos de titânio, álcalis de alumínio e ésteres de titânio como catalisadores (pressões entre 1 e 50 bar e temperaturas entre 20 e 150 °C) e (ii) método Philips com óxido de cromo como catalisador (pressões entre 30 e 40 bar e temperaturas entre 85 e 180 °C).¹²⁹ Este polímero semicristalino é o mais tenaz e é quase impermeável à água e a gases inorgânicos, em comparação com outros tipos de PE comuns.¹³⁰ Essas propriedades são principalmente induzidas pelo menor número de ramificações (linearidade) e conseqüentemente maior regularidade molecular e grau de cristalinidade. A maior cristalinidade contribui para uma maior densidade, resistência à tração, viscosidade e resistência química e térmica. Nanocargas como sílica,^{130,131} argila,¹³² grafeno¹³³ ou nanotubos de carbono,¹³⁴ foram aplicadas em diferentes processos para melhorar as propriedades elétricas, térmicas e mecânicas, expandindo o campo de utilização do PEAD comercial.

3.4.4 Álcool Polivinílico (PVOH)

O PVOH é um polímero sintético semicristalino, biocompatível e biodegradável, solúvel em água, ligeiramente solúvel em etanol e insolúvel em outros solventes orgânicos. É insípido, inodoro, flexível, tem boa resistência à tração e uma alta capacidade para formar filmes finos transparentes. Dado que o álcool vinílico tem natureza instável, transforma-se em acetaldeído e não existe na forma livre, o PVOH não é preparado por polimerização do monômero. O PVOH é produzido por vários métodos, onde o mais comum foi desenvolvido em 1924 por cientistas alemães (Herrmann e Haehnel). Seu procedimento incluiu a polimerização de acetato de vinila via radical livre e formação do produto intermediário chamado acetato de polivinila seguido por hidrólise do grupo acetato com uma base forte na presença de metanol (**Figura 14**). O PVOH é comercialmente disponível em classes, de acordo com o grau de hidrólise e viscosidade, dependendo do tipo de aplicação.¹³⁵

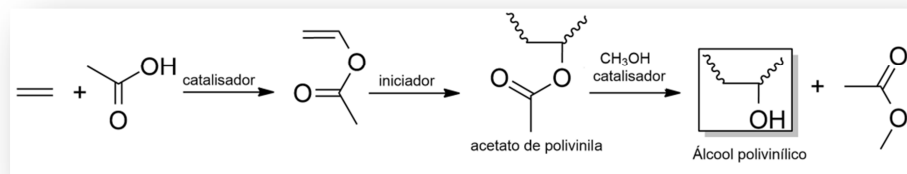


Figura 14. Representação esquemática da sequência reacional usada na produção industrial de PVOH.

No entanto, o PVOH sofre três problemas principais: (i) baixas propriedades de barreira ao oxigênio e ao vapor d'água, (ii) baixas propriedades termomecânicas e (iii) limitada capacidade de processamento. De acordo com a literatura, modificações físicas e/ou químicas de PVOH têm sido estudadas, a fim de se obter novos materiais funcionais aplicáveis em uma ampla gama de campos de atuação. Reticulação química,^{19,136,137} inserção de cargas^{21,138,139} e *grafting*¹⁴⁰ são algumas das técnicas comuns utilizadas para alterar as propriedades do PVOH. Devido à sua estrutura, elevada capacidade de ligação-H, alta flexibilidade de cadeia e excelente solubilidade em água, o PVOH abre um grande campo para a incorporação de cargas inorgânicas como *e.g.*, grafeno¹⁴⁰ e óxido de grafeno,^{24,138,141,142} nanotubos de carbono,¹⁴³ argilas (como montmorillonita,¹⁴⁴ bentonita¹⁴⁵ e halloisita¹⁴⁶) ou sílica sol-gel formada *in situ*.⁶⁻⁸ Nestes nanocompósitos, a introdução da nanocarga inorgânica produziu consideráveis melhorias nas propriedades termomecânicas e de barreira, assim como na condutividade.

3.4.5 Permeabilidade em Nanocompósitos

A permeabilidade dos gases (como nitrogênio, oxigênio ou vapor d'água) através de uma membrana orgânica, como um filme polimérico, é um processo complexo que consiste em quatro passos: (i) a adsorção de moléculas de gás na superfície da membrana, (ii) a dissolução do gás no interior da membrana, (iii) a difusão através dele e (iv) a dessorção do gás a partir da outra superfície da membrana (**Equação 9**). A permeabilidade pode ser medida diretamente utilizando uma célula de permeação, ou indiretamente, em experiências de adsorção/dessorção.¹⁴⁷

$$K \left[\frac{\text{mol}}{\text{Pa} \cdot \text{m} \cdot \text{s}} \right] = D \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \cdot S \left[\frac{\text{mol}}{\text{Pa} \cdot \text{m}^3} \right] \quad \text{Equação 9.}$$

Onde o coeficiente de permeabilidade, K , é o resultado do coeficiente de difusão, D , e o coeficiente de adsorção ou solubilidade, S .

A medida direta em uma célula é uma maneira simples para a determinação dos coeficientes D , S e K . O material medido, com espessura d conhecida, separa a célula em dois compartimentos (**A** e **B**). O gás é introduzido sob pressão constante P_0 no compartimento **A**. A densidade do fluxo $J(t)$ ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$) é medida no compartimento **B** à temperatura constante. Quando a concentração (c_d) em amostra atinge distribuição estável, o $J(t)$ de um sistema em estado não estacionário muda para J_∞ , a densidade do fluxo de um sistema em estado estacionário (**Equação 10**).¹⁴⁷

$$J_\infty = K \frac{P_0}{d} \quad \text{Equação 10.}$$

Onde J_∞ é a densidade do fluxo em um sistema em estado estacionário ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), de um filme com espessura d (em m) e K é o coeficiente de permeabilidade, sob pressão constante P_0 (Pa).

Na prática, é necessário introduzir gás no compartimento **A** e medir o fluxo de massa no compartimento **B** no tempo (t), até atingir fluxo constante, ou seja, até que o gráfico c_d vs t produza uma linha reta. A extrapolação da linha reta determina o intervalo de tempo (t_0). A partir da **Equação 11** é possível calcular coeficiente D , enquanto a inclinação da linha reta fornece $D \cdot S$ para **Equação 9**.¹⁴⁷

$$t_0 = \frac{d^2}{6D} \quad \text{Equação 11.}$$

Onde t_0 é o intervalo do tempo até atingir fluxo estacionário no sistema, d é a espessura de um filme (em m) e D é o coeficiente de difusão (m^2/s).

Em polímeros semicristalinos, tamanho e forma de regiões cristalinas, grau de cristalinidade e as estruturas dos cristais têm uma influencia significativa no processo de permeabilidade que determina propriedade de barreira de um material. É considerado que as regiões cristalinas do polímero são impermeáveis para as moléculas dos gases e a difusão ocorre somente na parte amorfa do polímero (**Figura 15**). A existência das regiões cristalinas causa um desvio no caminho das moléculas do gás, forçando-os a seguir um caminho mais longo e mais tortuoso (**Figura 15b**). Adicionalmente, a presença dos cristais pode imobilizar as cadeias laterais amorfas resultando em maior energia de ativação necessária para difusão ocorrer nesta região. Assim, o aumento da cristalinidade causa a diminuição da permeabilidade dos polímeros.¹⁴⁷

De maneira semelhante, as propriedades de barreira dos polímeros podem ser aumentadas pela introdução de carga inorgânica impermeável para as moléculas dos gases, como argila,¹⁴⁷⁻¹⁵⁰ espécies de carbono^{24,150} ou sílica.¹⁵¹⁻¹⁵³ Existem quatro fatores que influenciam a permeabilidade do nanocompósito: (i) a fração de volume de nanocarga; (ii) sua orientação em relação à direção de difusão, (iii) sua razão de aspecto e (iv) a adesão entre a carga e o polímero. Um dos fatores mais importantes é a tortuosidade, que é conectada diretamente com a morfologia e o grau de dispersão da nanocarga (**Figura 15b**).¹⁴⁹

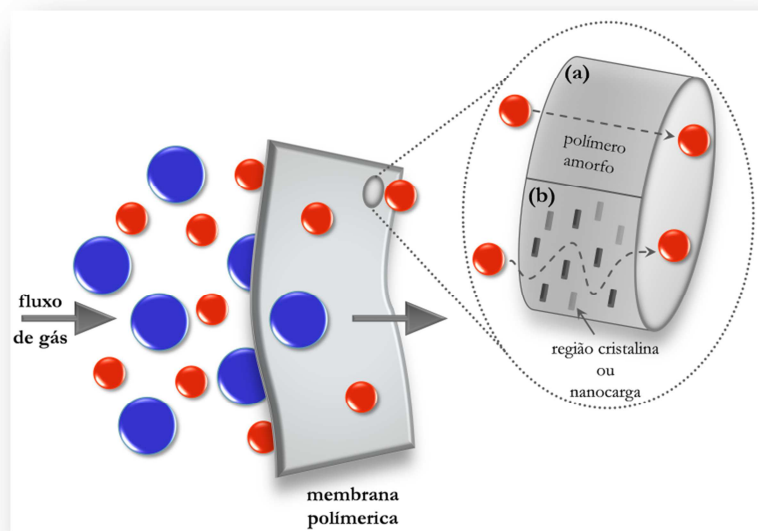


Figura 15. Representação esquemática do processo de permeabilidade em membrana polimérica, (a) em polímero amorfo, (b) polímero semicristalino e/ou nanocompósito.

Por outro lado, os vazios causados pela aglomeração da nanocarga podem ser sobrepor causando formação de canais de permeação preferenciais e, conseqüentemente, aumentar a permeabilidade.¹⁵¹ Então, a permeabilidade diminui com o aumento da fração de volume de nanocarga espalhada até atingir seu limite da percolação. No caso de nanocompósitos a base de carga com estrutura em camadas (como argila ou grafeno) um maior grau de delaminação/intercalação da nanocarga e uma orientação perpendicular à direção do fluxo causam diminuição na permeabilidade.¹⁴⁷ O nível de adesão e as interações interfaciais entre a carga e o polímero também demonstram um papel importante na permeabilidade do nanocompósito. Por exemplo, a aplicação de sílica não tratada em poli(éter imida) (PEI) causa um aumento na permeabilidade devido à formação de vazios na interface sílica-polímero.¹⁵² No entanto, quando sílica modificada foi aplicada ao mesmo polímero, a compatibilidade com a matriz aumentou e a permeabilidade diminuiu.¹⁵³

3.4.6 Embalagens de Alto Desempenho

A principal função da embalagem é a proteção e preservação contra contaminação externa. Materiais de embalagem modernos exigem alta resistência e boas propriedades de barreira a fim de proporcionar máxima proteção do produto durante o armazenamento, a distribuição e o tempo de prateleira. Eles podem retardar a deterioração, estender a validade e manter ou aumentar a qualidade e a segurança dos produtos. Para isso, embalagens fornecem proteção de três principais classes de influências externas: químicas, biológicas e físicas. No caso de embalagens para indústria alimentar a proteção química minimiza as alterações de composição acionadas por influências ambientais como a exposição a gases, umidade (ganho ou perda), ou luz (visível, infravermelho ou ultravioleta). Embalagens com alta propriedade de barreira podem reduzir significativamente a absorção, dessorção e difusão de gases e líquidos para manter a qualidade de produto. Isso também evita a penetração de outras moléculas geralmente indesejáveis, tais como oxigênio. A proteção biológica proporciona uma barreira para os microorganismos como bactérias patogênicas assim como insetos, roedores e outros animais. Além disso, barreiras biológicas mantêm condições internas estáveis para controlar o envelhecimento do produto, contribuindo para a redução do número total de resíduos sólidos. Características de conveniência, tais como a facilidade de acesso e descarte, visibilidade do produto, reselagem, entre outros, também são importantes e pesquisadas.¹⁵⁴

Exemplos de materiais de embalagem capazes de fornecer barreiras quase absolutas aos agentes ambientais são os vidros e metais, no entanto estes materiais demandam mais energia na produção ou modificação em comparação com, por exemplo, materiais poliméricos. A utilização de embalagens de poliolefinas, que intrinsecamente apresentam boas propriedades de barreira, traz consigo o dano ambiental a longo prazo, sendo um problema global que exige mudanças urgentes da indústria.¹⁵⁵ Uma possibilidade é o reforço desses polímeros para aumentar sua vida útil e diminuir efeitos negativos de reciclagem, como a redução nas propriedades físico-químicas. Outra perspectiva promissora é a utilização de polímeros termoplásticos biodegradáveis, como o PVOH, que podem ser facilmente degradados em resíduos ambientalmente amigáveis.²¹

Além disso, embalagens funcionais (inteligentes ou ativas) proporcionam a utilização de um material ou de um acessório de embalagem capaz de executar uma função adicional. Uma embalagem inteligente contém um indicador (externo ou interno) para fornecer informação sobre aspectos da história da embalagem e/ou da qualidade do produto. Indicadores de tempo e temperatura (TTI), pigmentos que alteram cores com mudança na

temperatura ou indicadores de gás são alguns exemplos já introduzidos na indústria. Embalagens em que os componentes subsidiários foram incluídos em si ou no material de composição da embalagem são chamadas de embalagens ativas.¹⁵⁶ Por exemplo, a função antimicrobiana em embalagens é um aspecto muito importante para uma eficaz prevenção do crescimento de microrganismos, redução do risco de contaminação, melhoria da segurança e aumento do tempo de prateleira do produto. A aplicação de agentes antimicrobianos na estrutura molecular de materiais poliméricos é uma das estratégias mais promissoras aplicadas atualmente.¹⁵⁶ Uma variedade de substâncias foram aplicadas com sucesso na formação de materiais com propriedades antimicrobianas, por exemplo substâncias naturais como, extrato de semente de toranja (*Citrus grandis* L.),¹⁹ de hortelã (*Mentha spicata* L.) e de romã (*Punica granatum*),¹⁵⁷ assim como misturas com quitosana e nanopartículas de prata.¹⁵⁸

4 EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Componentes para formação de Sistema Inorgânico

O precursor de sílica tetraetoxisilano (TEOS, Sigma-Aldrich), HCl (37 %, Sigma-Aldrich), ácido nítrico (HNO_3 , Sigma-Aldrich) e etanol (EtOH P.A. Absoluto, VETEC Química Fina LTDA) foram utilizados sem purificação adicional.

4.1.2 Matrizes Poliméricas

O PVOH altamente amorfo (G-Polymer, grau OKS8049, viscosidade $4.6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (4 %_{aq} a 20 °C)) foi comprado de Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd (Japão). Este polímero biodegradável possui excelentes propriedades de barreira ao oxigênio e é usado para reduzir a permeabilidade de filmes em camadas múltiplas aplicados nas embalagens de produtos alimentares ou médicos. A estrutura química deste polímero é demonstrada na **Figura 16**. O PEAD com índice de fluidez de 20 g/min (190 °C/2,16 kg) e a densidade $0,955 \text{ g/cm}^3$ (23 °C) foi obtido da BRASKEM S.A.

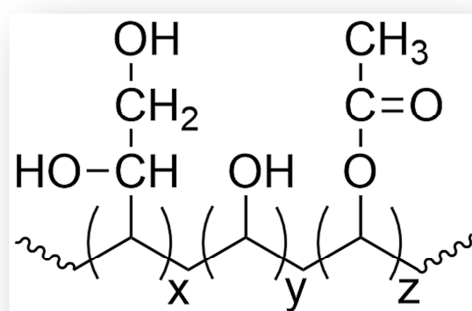


Figura 16. Estrutura química aproximada do PVOH altamente amorfo utilizado no trabalho.

4.1.3 Líquidos Iônicos

Três classes de LI foram utilizadas: LI-alquil, LI-éter e LI-carboxílico (**Figura 17**). Os LI-alquil: 1-*n*-butil-3-metilimidazol tetrafluoroborato [C_4MIm][BF_4], 1-*n*-decil-3-metilimidazol tetrafluoroborato [C_{10}MIm][BF_4], 1-*n*-hexadecil-3-metilimidazol

tetrafluoroborato $[C_{16}MIm][BF_4]$, 1-*n*-butil-3-metilimidazol bis(trifluorometilsulfonyl) imida $[C_4MIm][NTf_2]$, 1-*n*-decil-3-metilimidazol bis(trifluorometilsulfonyl) imida $[C_{10}MIm][NTf_2]$, 1-*n*-butadecil-3-metilimidazol bis(trifluorometilsulfonyl) imida $[C_{14}MIm][NTf_2]$, 1-*n*-hexadecil-3-metilimidazol hexafluorofosfato $[C_{16}MIm][PF_6]$, 1-*n*-butil-3-metilimidazol cloreto $[C_4MIm][Cl]$, 1-*n*-decil-3-metilimidazol cloreto $[C_{10}MIm][Cl]$, 1-*n*-hexadecil-3-metilimidazol cloreto $[C_{16}MIm][Cl]$ foram adquiridos de IoLiTec Ionic Liquids Technologies Inc e de Sigma-Aldrich. Os LI-éter e LI-carboxílico foram sintetizados.

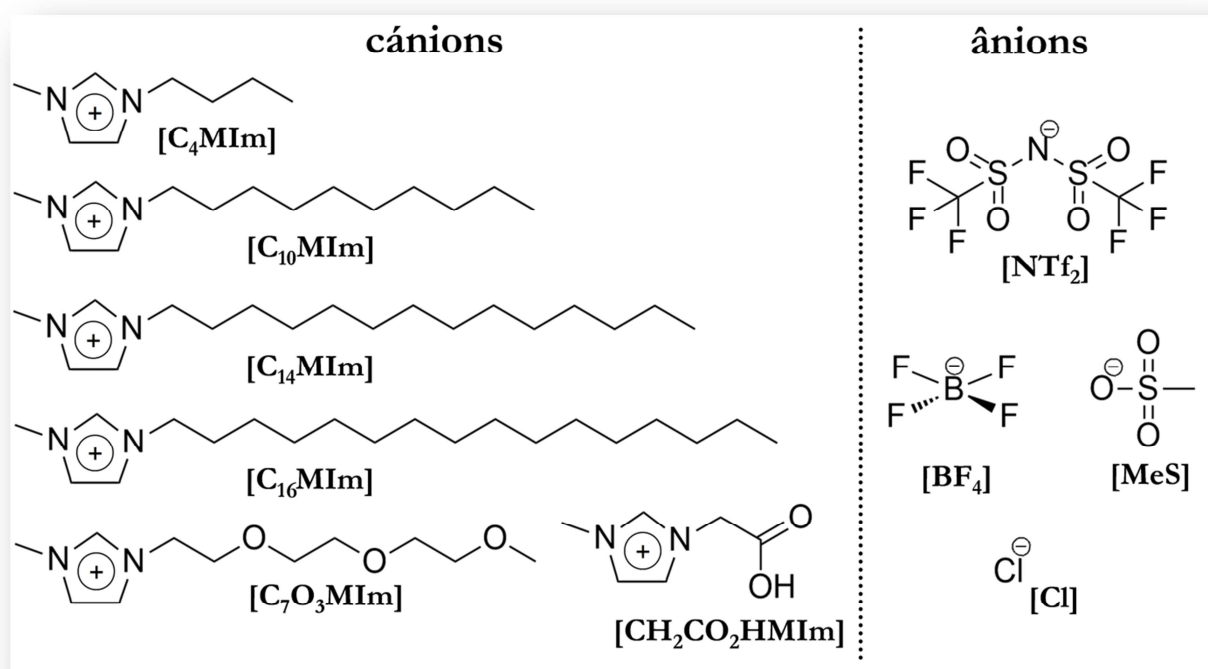


Figura 17. Estruturas dos cátions e ânions dos LI estudados neste trabalho.

4.1.4 Síntese dos Líquidos Iônicos

Os LI-éter, 1-trietileno glicol monometil éter-3-metilimidazol tetrafluoroborato $[C_7O_3MIm][BF_4]$ e 1-trietileno glicol monometil éter-3-metilimidazol metanossulfonato $[C_7O_3MIm][MeS]$, foram sintetizados de acordo com procedimentos descritos na literatura,^{159,160} e a rota de síntese é apresentada na **Figura 18**. Na primeira etapa, o cloreto de metanossulfonila reage com o trietilenoglicol, formando o alquilante. A trietilamina (NEt_3) é utilizada para neutralizar o ácido clorídrico (HCl), subproduto da primeira reação, formando um sal insolúvel em diclorometano (CH_2Cl_2). Na segunda etapa o alquilante reage com o 1-metilimidazol formando $[C_7O_3MIm][MeS]$, que é então purificado com carvão ativado.

Para a troca aniônica, tetrafluoroborato de sódio (NaBF_4) é adicionado, na proporção 1:1, à uma solução de $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{MeS}]$ em acetona, e agitados por duas horas. O $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{BF}_4]$ formado permanece solúvel em acetona, enquanto o NaMeS é insolúvel e pode ser retirado por filtração.

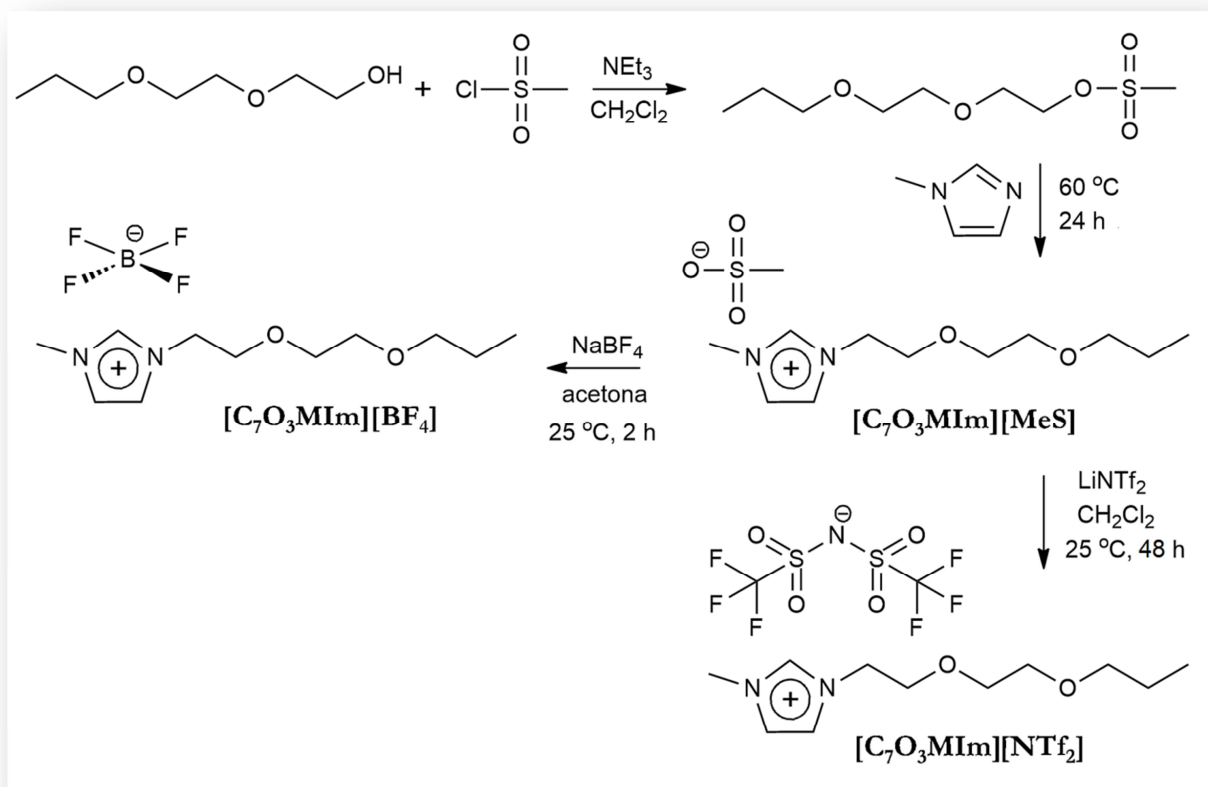


Figura 18. Rota de síntese dos LI: $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{MeS}]$, $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{BF}_4]$ e $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{NTf}_2]$.

O 1-trietilenoglicol monometil éter-3-metilimidazol bis (trifluorometilsulfonil) imida $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ também foi preparado por uma troca aniônica, utilizando $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{MeS}]$ e bis(trifluorometilsulfonil)amida de lítio (LiNTf_2) na proporção de 1:1. Os sais foram agitados durante 2 dias em diclorometano (CH_2Cl_2), ocorrendo a precipitação do sal LiMeS que é separado do produto por filtração. Como o metanossulfonato (MeS) apresenta um pico característico na região 2,5-3,0 ppm do NMR ^1H , a eficiência da troca aniônica pode ser facilmente observada. Um exemplo dos espectros representando a confirmação da troca de $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{MeS}]$ para $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ é demonstrado na **Figura 19**. Um método previamente publicado foi aplicado para a síntese do LI-carboxílico,¹⁶¹ 1-metil-3-carboximetilimidazol cloreto $[\text{CH}_2\text{CO}_2\text{HIm}][\text{Cl}]$, e a rota de síntese é apresentada na **Figura 20**. Na primeira etapa o ácido cloroacético reage com 1-metilimidazol (i). A seguir,

o produto é exposto à refluxo com ácido clorídrico aquoso (ii). O 1-metil-3-carboximetilimidazol bis (trifluorometilsulfonil) imida $[\text{CH}_2\text{CO}_2\text{HMIIm}][\text{NTf}_2]$ foi então obtido através da troca aniônica com LiNTf_2 . Este LI foi testado com solução de nitrato de prata para confirmar a ausência do cloreto. Todos os LI obtidos foram secos sob vácuo por 5h a 60 °C e a sua pureza foi confirmada por NMR ^1H .¹⁵⁹⁻¹⁶¹

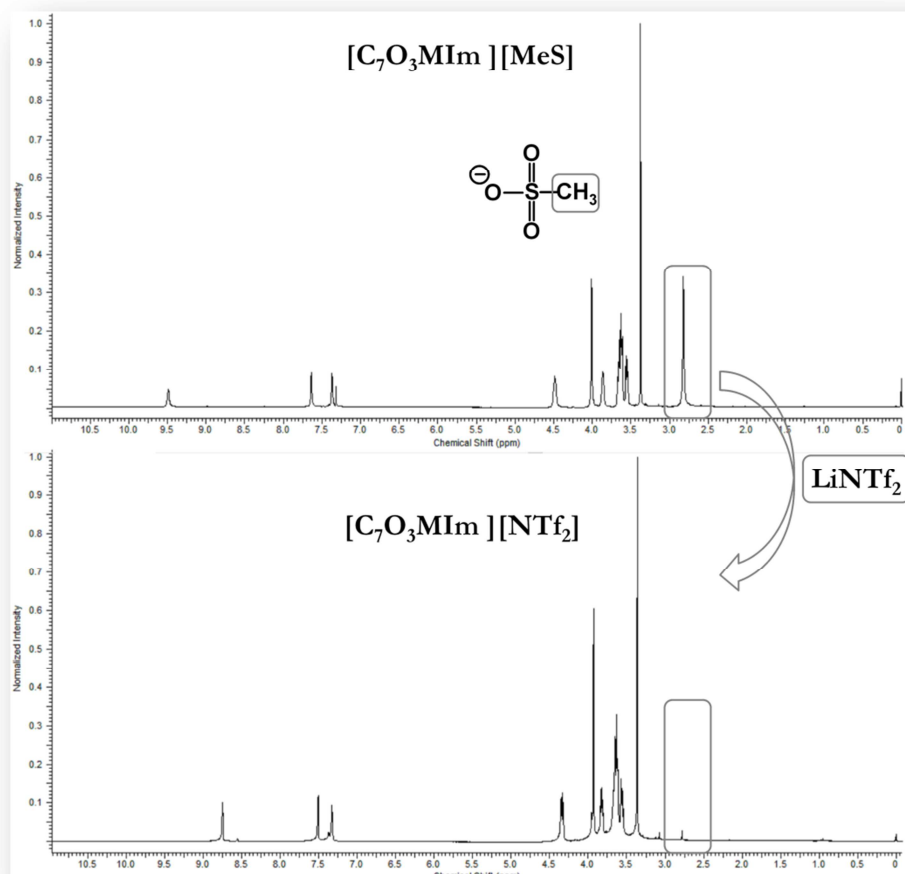


Figura 19. Espectros de NMR ^1H da troca iônica dos LI $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{MeS}]$ para LI $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ utilizando LiNTf_2 .

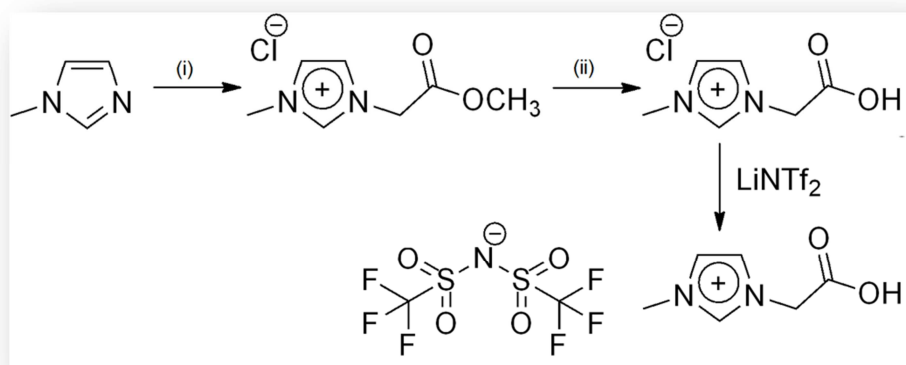


Figura 20. Rota de síntese dos LI: $[\text{CH}_2\text{CO}_2\text{MIm}][\text{Cl}]$ e $[\text{CH}_2\text{CO}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$.

4.2 SÍNTESE DE SÍLCAS COM LÍQUIDOS IÔNICOS

4.2.1 Preparação de sílica xerogel com solvente

Os híbridos de sílica foram preparados através de um procedimento adaptado da literatura⁴⁶ e a rota de síntese está demonstrada na **Figura 21**.

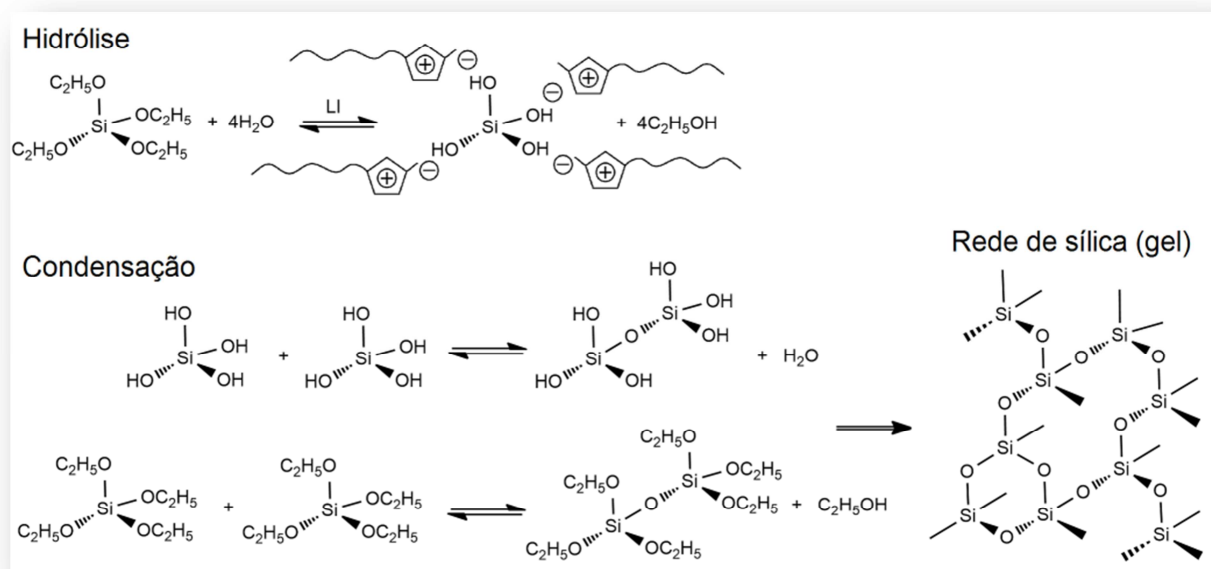


Figura 21. O processo sol-gel de TEOS na presença de LI.

As razões molares de $n_{\text{EtOH}}/n_{\text{TEOS}}$, $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{TEOS}}$ e $n_{\text{LI}}/n_{\text{TEOS}}$ foram fixados em 5, 3 e 0,03, respectivamente. A fim de avaliar a influência da temperatura, a reação foi conduzida à temperatura ambiente e à 60 °C. A solução de 0,01 M de HCl_{aq} com um pH de 2,0 foi preparada por diluição de 0,8 mL de HCl em 1000 mL de água deionizada. O LI (tipo e massa especificados na **Tabela 3**), EtOH (15,0 g) e TEOS (12,2 g) foram misturados até à homogeneidade (~ 5 min), seguido pela adição de HCl_{aq} (3,1 g). Esta mistura reacional foi agitada durante a formação do sol (~ 20 min), deixada em repouso num recipiente reacional fechado, à temperatura ambiente ou 60 °C, permitindo auto-organização da sílica, até a formação de gel. O tempo de gelificação (t_{gel}), definido como o momento em que a amostra não demonstrou um fluxo no vaso angulado, foi determinado. Devido à continuação da reação de condensação após o ponto de gel,⁷⁸ os géis foram deixados durante 7 dias à temperatura ambiente. Este passo foi introduzido para evitar o colapso abrupto do gel durante a secagem,

o que promove a aglomeração. Os géis foram secos sob vácuo (5 h a 60 °C) e imagens fotográficas dos xerogéis resultantes foram feitas.

Tabela 3. Massas dos LI aplicados no processo sol-gel para formação de sílica e nanocompósitos de PVOH.

Sílica modificada	m_{LI} [mg]	Sílica modificada	m_{LI} [mg]
Sílica-C ₄ MImBF ₄	450	Sílica-C ₁₆ MImCl	686
Sílica-C ₁₀ MImBF ₄	620	Sílica-C ₁₆ MImPF ₆	850
Sílica-C ₁₀ MImBF ₄ ppt	620	Sílica-C ₄ MImNTf ₂	840
Sílica-C ₁₀ MImBF ₄ sol	260	Sílica-C ₁₀ MImNTf ₂	1000
Sílica-C ₇ O ₃ MImBF ₄	630	Sílica-C ₁₄ MImNTf ₂	1011
Sílica-C ₁₆ MImBF ₄	788	Sílica-C ₇ O ₃ MImNTf ₂	1020
Sílica-C ₁₀ MImCl	517		
Nanocompósito		m_{LI} [mg]	
PVOH-C ₄ MImCl		13	
PVOH-C ₄ MImNTf ₂		30	
PVOH-C ₇ O ₃ MImMeS		23	
PVOH-C ₇ O ₃ MImNTf ₂		37	
PVOH-CH ₂ CO ₂ HMImCl		13	
PVOH-CH ₂ CO ₂ HMImNTf ₂		30	

Os xerogéis foram moídos utilizando almofariz cerâmico e mais uma vez secos (5 h a 60 °C) antes de análises posteriores. Adicionalmente, os xerogéis da sílica modificados obtidos a 60 °C foram calcinados a 600 °C durante 3 h em um forno mufla para análises de XRD e de porosidade. A abreviação Sílica-LI (por exemplo, Sílica-C₄MImBF₄) foi utilizada para amostras modificadas com LI correspondente.

4.2.2 Preparação de sol pré-hidrolisado

O [C₁₀MIm][BF₄] (**Tabela 3**), EtOH (6,4 g) e TEOS (5,2 g) foram misturados até à homogeneidade (~ 5 min), seguido pela adição de HCl_{aq} (1,3 g). Esta mistura reacional foi agitada durante a formação do sol (~ 10 min), transferida para uma seringa plastica e deixada em repouso por 1 h à temperatura ambiente para pré-hidrolisar. A quantidade teórica de TEOS foi determina a partir da **Equação 12**:

$$m_{TEOS} = \frac{m_{SiO_2} \times M_{TEOS}}{M_{SiO_2}} \quad \text{Equação 12.}$$

onde m_{SiO_2} = 1,5 g é a quantidade de sílica necessaria para obter nanocompósito com 3 % de carga em massa (mistura total = 50 g), M_{TEOS} = 208,33 g/mol e M_{SiO_2} = 60,08 g/mol.

4.2.3 Preparação de sílica precipitada (ppt) sem solvente

O [C₁₀MIm][BF₄] (**Tabela 3**) foi seco a vácuo a 80 °C por 1h sob forte agitação, e em seguida misturado ao TEOS (12,2 g). A seguir, o HNO₃ (0,1 M, 78 ml) foi gotejado sobre a mistura TEOS-LI sob forte agitação e posteriormente mantido sob agitação em sistema de refluxo a 80 °C por 12 h. O produto (**Sílica-C₁₀MImBF₄ ppt**) foi filtrado, lavado com H₂O deionizada e seco a vácuo a 60 °C.

4.3 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

4.3.1 Formação de sílica-LI *in situ* em PVOH

Para preparação de solução pré-hidrolisada de TEOS-LI, o LI (**Tabela 3**) e EtOH (310 mg) foram sonicados (50 W, 30 kHz) até atingir uma solução homogênea (~5 minutos). A seguir, TEOS (250 mg) e, subsequentemente, HCl_{aq} (64 mg) foram adicionados. A quantidade do TEOS necessária para obter nanocompósitos com 3 % de carga em massa foi calculada a partir de **Equação 12**. A mistura reacional foi agitada durante 10 min e em seguida deixada durante 1 h para pré-hidrolisar. Uma solução de 10 % em massa de polímero foi preparada por adição de PVOH (2,40 g) em água deionizada (21,60 g) e agitada até homogeneização (~ 3 h a 60 °C). O sol pré-hidrolisado foi gotejado na solução de PVOH resfriada à temperatura ambiente, agitada durante 5 min e vertida sobre uma placa de Petri. As amostras foram deixadas para evaporação do solvente à temperatura ambiente durante 48 h e, em seguida, secas sob vácuo (8 horas a 60 °C). Anterior à etapa de caracterização, as amostras foram submetidas a dois tipos de pós-secagem; 15 min a 120 °C ou 1 h a 120 °C ambos sob vácuo, para avaliar como quantidade da água no sistema afeta propriedades físico-químicas dos materiais. As amostras foram guardadas num dessecador para evitar contato com umidade. A abreviação PVOH-LI (por exemplo, PVOH-C₄MImCl) foi utilizada para amostras modificadas com híbrido sílica/LI correspondente e a abreviação PVOH-Sílica foi utilizada para amostra somente com sílica.

4.3.2 Aplicação de LI *in situ* ou *ex situ* no PEAD

Nanocompósitos de PEAD com 3,0 % em massa de sílica modificada com LI foram preparados através de câmara de mistura Haake Rheomex 600 (Instituto da Química,

UFRGS). O PEAD e sol pré-hidrolisado, sílica precipitada ou xerogel previamente modificados com LI foram misturados durante 15 min com a velocidade e a temperatura mantidas constante a 60 rpm e a 190 °C, respectivamente. Para comparação, o PEAD com sílica não modificada com LI aplicados separadamente também foram processados sob as mesmas condições. Para obter corpos de prova, as amostras foram prensadas a 200 °C (prensa hidráulica Carver, Instituto da Química, UFRGS) ou injetados na temperatura 165 °C (Haake Mini injector, Instituto da Química, UFRGS). As amostras foram acondicionadas em um ambiente de laboratório padrão por 24 h antes dos testes. A abreviação PEAD-LI (por exemplo, PEAD-C₁₀MImBF₄) foi utilizada para amostras modificadas com sílica-LI correspondente. A abreviação PEAD-xerogel-LI (por exemplo, PEAD-xerogel-[C₁₀MIm][BF₄]) foi utilizada para amostras com sílica xerogel não modificada e LI aplicados separadamente na câmara de mistura. A abreviação PEAD-xerogel foi utilizada para amostra somente com sílica xerogel não modificada.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) As imagens de sílica xerogel e nanocompósitos de PEAD foram realizadas com um microscópio JEOL JEM-1200 Ex II 9 (Centro de Microscopia e Microanálise-UFRGS). As imagens de nanocompósitos de PVOH foram obtidas utilizando FEI Tecnai G12 Spirit Twin (Institute of Macromolecular Chemistry-IMC, Praga, República Tcheca). As suspensões dos xerogéis ou cortes ultrafinos dos nanocompósitos foram transferidas para os porta amostras cobertos com carbono (para xerogéis) ou Cu (para nanocompósitos) e observados no microscópio em campo claro a uma voltagem acelerada de 80 kV ou 120 kV.

Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) A superfície dos híbridos de sílica xerogel e superfície após fratura criogênica das amostras injetadas de PEAD foram analisadas por EVO[®] 50-Carl Zeiss (Centro de Microscopia e Microanálise-UFRGS) operando a 5 ou 15 kV, respetivamente. A superfície de resíduo obtido a partir de TGA (atmosfera oxidativa) dos nanocompósitos de PVOH foi analisada por FEI Quanta 200F (Institute of Polymers, Composites and Biomaterials-IPCB, Nápoles, Itália) operando a 30 kV. As amostras foram colocadas sobre um suporte coberto com uma fita de carbono e a sua superfície foi coberta com uma camada de platina para aumentar a condutividade elétrica.

SEM com Espectroscopia por Dispersão de Energia de raios X (SEM/EDS) A análise da composição de resíduo obtido a partir de TGA (atmosfera oxidativa) dos nanocompósitos de PVOH foram feitos utilizando EVO[®] MA10-Carl Zeiss (Centro de Microscopia e Microanálise-UFRGS) operando a 15 kV. Amostras foram cobertas com uma camada de carbono antes de análise.

Microscopia de Força Atômica (AFM) As amostras de sílica/LI foram preparadas como camadas finas em lâminas de vidro de microscópio por meio de revestimento por imersão em soluções pré-hidrolisadas e subsequentemente condensadas em um recipiente fechado. As imagens das superfícies foram obtidas em modo *tapping* usando um equipamento Nanoscope IIIa, Digital Instruments Co, (Instituto da Química-UFRGS). As varreduras foram feitas utilizando sonda NANOSENSORS[™] composta de nitreto de silício (modelo: PPP-NCI-50), operando com frequência 154,7 kHz, velocidade 1 linha/segundo, ângulo 0°, resolução

256 pontos/linha e o *set point* de 3,1 V. Programa WSxM 6,0 (Nanotec Electronic S.L.) foi utilizado para tratar as imagens.

Espalhamento de Raios X em Baixos e Altos Ângulos (SWAXS). As análises foram realizadas utilizando uma câmara Anton Paar SAXSess (Institute of Polymers, Composites and Biomaterials-IPCB, Nápoles, Itália) equipada com um detector de placa de imagem 2D, raios X Cu K α com um comprimento de onda 1,5418 Å foram gerados por uma fonte Philips PW3830 (40 kV, 50 mA). Filmes finos dos nanocompósitos de PVOH retangulares foram colocados em molde, enquanto o pó de sílica moído foi colocado entre duas folhas de poliamida antes de obter espectros. Todos os dados foram corrigidos para dispersão do fundo, e normalizados para a intensidade do feixe primário. A fim de remover o espalhamento inelástico, a partir dos dados obtidos, os perfis de SAXS foram adicionalmente corrigidos por constante Porod e efeito *desmearing*.

A análise da sílica precipitada foi realizada utilizando uma câmara *pinhole* Molecular Metrology SAXS System conectada com um gerador de raios X microfocalizado (Osmic MicroMax 002) operando a 45 kV e 0,66 mA (Institute of Macromolecular Chemistry-IMC, Praga, República Tcheca). A câmara foi equipada com um detector de área (preenchido com gás) com um diâmetro de 20 cm (Gabriel design). A sílica foi medida em capilar com 1,5 mm de diâmetro em faixa de $q = 0,004-1,1 \text{ Å}^{-1}$, onde $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$. As intensidades foram demonstradas como valores absolutos utilizando padrão de carbono vítreo. O programa SASfit foi utilizado para tratar dados.

Difração de Raios X (XRD) Os testes de XRD foram realizados em um difractômetro SIEMENS D500 (Instituto da Química-UFRGS) equipado com um cristal de grafite curvo como monocromador, utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ Å}$). Os dados de difração foram recolhidos à temperatura ambiente em geometria de Bragg-Brentano θ - 2θ . O equipamento foi operado a 40 kV e 17,5 mA com intervalos de verificação de $1^\circ - 45^\circ$ e $0,2^\circ - 5^\circ$. Os difractogramas foram obtidos com um passo constante de $\Delta 2\theta = 0,05$ e $\Delta 2\theta = 0,02$ para os intervalos de ângulo alto e baixo, respectivamente. Para a análise, as amostras de sílica na forma de pó foram uniformemente espalhadas sobre o suporte de vidro. A equação de Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$ foi aplicada para cálculos da distância interplanar (d).

Análise Termogravimétrica (TGA) As análises de TGA foram realizadas a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, de 30 a 800°C , utilizando um equipamento TA Instruments

QA-50 (Instituto da Química-UFRGS). Os testes foram conduzidos sob atmosfera de ar ou nitrogênio com uma taxa de fluxo de gás de 50 mL/min. As amostras (~10,0 mg) foram colocadas em um cadinho de platina, e um cadinho vazio foi utilizado como referência para todas as medições. As sílicas foram analisadas na forma de pó e as amostras poliméricas foram previamente prensadas em filmes. O conteúdo inorgânico, temperatura de maior taxa de degradação (T_d), em atmosfera inerte (T_{N_2}) ou condições oxidativas (T_{O_2}), bem como as temperaturas apresentando 5%, 10% e 50% de perda de massa ($T_{5\%}$, $T_{10\%}$ e $T_{50\%}$) foram determinadas. A T_d refere-se ao pico máximo da primeira derivada da curva de TGA (DTG)

Análise Exploratória Calorimétrica (DSC) Os equipamentos Q20 (Instituto da Química-UFRGS) e Q1000 TA Instruments (Institute of Polymers, Composites and Biomaterials, Nápoles, Itália) calibrados com padrões de índio foram utilizados para as análises de nanocompósitos de PEAD e PVOH respectivamente. A varredura térmica das amostras previamente prensadas (~ 6 mg) foi realizada sob atmosfera de nitrogênio com uma taxa de fluxo de gás de 50 mL/min. A fim de apagar a história térmica das amostras, o ciclo de aquecimento preliminar foi aplicado a uma taxa de 20 °C/min. Os resultados foram obtidos a partir do primeiro ciclo de resfriamento e segundo ciclo de aquecimento a uma taxa de 10 °C/min, de 40 a 180 °C para PEAD e 0 a 240 °C para PVOH. As variações das entalpias de fusão (ΔH_m), bem como de cristalização (ΔH_c) foram obtidas pela integração da área embaixo do pico endotérmico ou exotérmico do termograma de DSC, respectivamente. A máxima do pico de fusão endotérmico foi considerada como a temperatura de fusão (T_m), e da mesma forma, a temperatura de cristalização (T_c) foi tomada como a máxima do pico exotérmico. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi obtida a partir da curva de fusão (PVOH) no ponto médio da transição. O índice de cristalinidade (X_c) foi calculado a partir de **Equação 13**:

$$X_c = \frac{\Delta H_m \times 100\%}{\Delta H_m^\circ \times f} \quad \text{Equação 13.}$$

Cálculo de índice de cristalinidade, onde ΔH_m° representa entalpia de polímero 100% cristalino (para PVOH $\Delta H_m^\circ = 139 \text{ J/g}^{162}$ e para PE $\Delta H_m^\circ = 293,6 \text{ J/g}^{163}$) e a fração em massa de polímero $f = 0,97$ em nanocompósitos.

Isotermas de Adsorção e Dessorção A caracterização da textura dos xerogéis da sílica foi determinada através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. As medidas foram feitas na temperatura de ebulição do nitrogênio, no equipamento Micromeritics Tristar Kr 3020 (Instituto da Química-UFRGS). As amostras calcinadas foram

previamente aquecidas a 120 °C, sob vácuo, por 12 h. As áreas específicas foram estimadas usando-se o método BET (Brunauer, Emmett and Teller) de multipontos e a distribuição de tamanho de poros, usando-se o método BJH (Barret, Joyner and Halenda).¹⁶⁴

Análises Dinâmico-Mecânicas (DMA) Para avaliação do comportamento dinâmico-mecânico dos nanocompósitos foi utilizado equipamento da TA modelo QA 800 (Instituto da Química-UFRGS) ou analisador Rheometric Scientific modelo ARES LS714306 (Institute of Macromolecular Chemistry-IMC, Praga, República Tcheca). A dependência térmica do módulo foi medida por deformação sob tração (PVOH) ou torção (PEAD) oscilatória a uma frequência de 1 Hz e a amplitude de tensão de 0,05%. As amostras foram aquecidas de 30 °C a 140 °C a uma velocidade de 3 °C/min. As amostras foram acondicionadas a 25 °C durante 24 h e as dimensões dos corpos-de-prova foram medidas antes de análises.

Resistência à Tração dos Nanocompósitos PVOH. A resistência à tração e o módulo de elasticidade foram determinados em um equipamento Instron 5565 (Institute of Polymers, Composites and Biomaterials, Nápoles, Itália) a uma velocidade de tração de 20 mm/min. Os corpos-de-prova foram cortados (21 × 5 mm) com ferramenta de corte CEA-5T e submetidos à secagem curta. Um extensômetro foi utilizado para monitorar diretamente a variação de tensão e para determinar o módulo. Os valores relatados são as médias de cinco medições.

Propriedade de Barreira ao Vapor d'Água dos Nanocompósitos PVOH. As medições de permeabilidade ao vapor d'água foram realizadas utilizando a técnica de sensor infravermelho por meio de um Permatran W3/31, Mocon (Institute of Polymers, Composites and Biomaterials, Nápoles, Itália). Os nanocompósitos de PVOH com uma superfície de 5 cm² foram testados a 23 °C e umidade relativa de 80% até valor de permeabilidade estável (24 - 48 h).

Biocompatibilidade dos Nanocompósitos PVOH. Estudos de biocompatibilidade dos nanocompósitos foram realizados utilizando o método de eluição *in vitro* e o ensaio de alamarBlue™ (Institute of Polymers, Composites and Biomaterials, Nápoles, Itália). 2,5 mL de solução de Meio Eagle Modificado por Dulbecco (Dulbecco's Modified Eagle's Medium, DMEM) foram adicionados para cada 0,1 g de material testado, de acordo com a norma ISO 10993-5, e foram colocados em incubadora a 37 °C para dissolver. A seguir, 500 µL foram pipetados para placas estéreis de cultura de células de 48 poços (Falcon USA)

previamente semeadas com 5,000 linhas de células de fibroblasto L929. Uma cultura de células com DMEM e sem solução de nanocompósito foi utilizada como referencia. As placas foram ainda incubadas a 37 °C, 5 % de CO₂ e 95 % de unidade do ar, durante 24 e 48 h.

O ensaio de alamarBlue™ quantifica o indicador redox (alamarBlue™) que se torna fluorescente em resposta à redução química por enzimas mitocondriais das células. Além disso, um fenômeno redox indica quantitativamente a atividade metabólica das células vivas. Depois de 24 e 48 h, o meio foi removido dos poços e uma alíquota de 500 µL de alamarBlue™ diluída a 1:10 em meio de fenol *red-free* foi adicionada a cada poço e foi incubada durante mais 4 h a 37 °C, 5% de CO₂. A seguir, 100 µL desta solução foram transferidas para uma placa de 96 poços para análise colorimétrica ($n = 6$). Os poços vazios foram usados para corrigir a interferência de fundo do indicador redox. A absorbância foi medida a 570 nm, subtraindo absorbância de fundo (600 nm).

Ângulo de Contato dos Nanocompósitos PVOH A molhabilidade da superfície dos nanocompósitos foi avaliada por medidas de ângulo de contato utilizando o método de gota sésil, considerando forma de gota como uma esfera truncada. O ângulo de contato foi medido por OCA 20 Dataphysics (Institute of Polymers, Composites and Biomaterials, Nápoles, Itália) utilizando 1 mL de água. As amostras foram medidas sete vezes à temperatura ambiente e o ângulo de contato foi um valor médio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍLICA MODIFICADA COM LÍQUIDO IÔNICO

Esta seção apresenta uma detalhada investigação sobre a influência de um conjunto complementar de LI ($[\text{C}_4\text{MIm}][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_{10}\text{MIm}][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_{10}\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ e $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{NTf}_2]$) na síntese hidrolítica sol-gel de sílica gel e sílica xerogel (**Figura 25**), fornecendo conhecimento sobre as suas estruturas hierárquicas assim como as morfologias das partículas primárias e dos agregados.

5.1.1 Tempo de Gelificação

O processo de gelificação (**Figura 22**) depende de interações adesivas entre as partículas que causam a cinética de transição sol-gel, onde esta pode ser ajustada através da manipulação de diferentes parâmetros de reação e/ou por adição de um modificador.^{51,78} Assim, através da aplicação de LI, a policondensação hidrolítica do TEOS é fortemente afetada, especialmente devido à acidez e os diferentes perfis de polaridade dos LI.^{46,48} Com base nisso, o tempo de gelificação (t_{gel}) e os aspectos visuais dos géis preparados na temperatura ambiente e 60 °C foram investigados (**Tabela 4**).

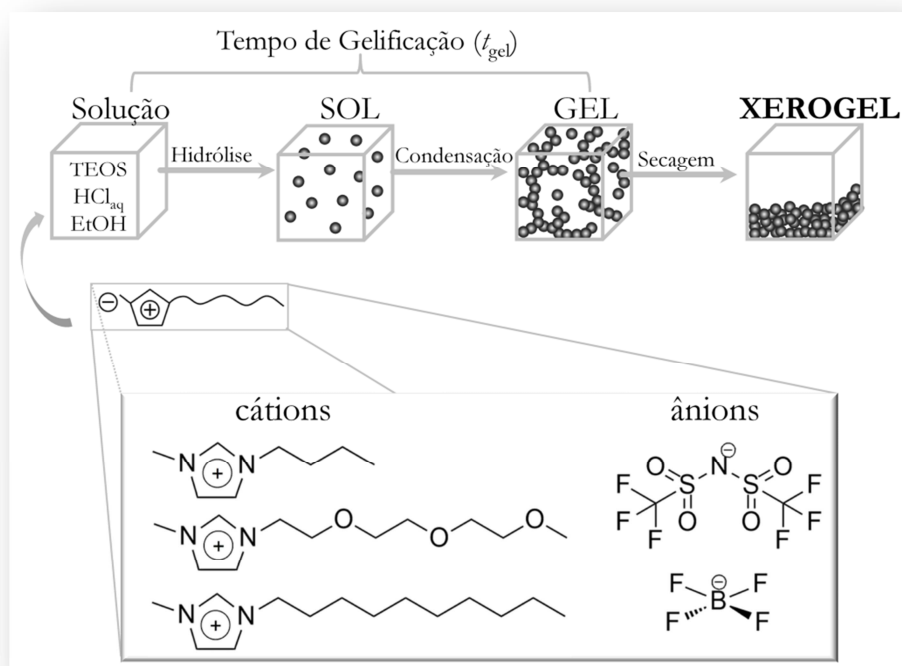


Figura 22. Representação esquemática do processo sol-gel e tempo de gelificação (t_{gel}).

Curiosamente, os t_{gel} determinados mostraram uma tendência, onde o LI acelerou o processo de gelificação do sistema sol-gel catalisado com ácido (HCl) quando presente desde o início do processo. A primeira vista, estes resultados se opõem aos de Karout e Pierre,⁵ que relatam um retardo da gelificação com a adição de LI, entretanto, seus sistemas envolveram a aplicação de LI somente após a pré-hidrólise de alcoxissilano. Isto demonstra uma importante função dos LI na catálise e organização do sistema durante a fase de hidrólise de sol-gel, influenciando todo processo, tal como anteriormente demonstrado pelo nosso grupo.¹⁶⁵

Com o aumento da temperatura até 60 °C (aumento de ~40 °C), o t_{gel} foi reduzido em; ~11 vezes para as amostras **Sílica-C₄MImNTf₂**, **Sílica-C₇O₃MImNTf₂** e **Sílica-C₁₀MImNTf₂**; ~20 vezes para **Sílica-C₁₀MImBF₄**; e ~24 vezes para **Sílica-C₄MImBF₄**. Para **Sílica-C₇O₃MImBF₄** esta comparação não foi possível, porque o t_{gel} não foi atingido a 60 °C. Quando comparado com as amostras de referência (sem LI), a **Sílica-C₄MImBF₄** diminuiu seu t_{gel} dramaticamente, tanto em 60 °C (~500 vezes) quanto em temperatura ambiente (~300 vezes). Também para **Sílica-C₁₀MImBF₄**, o t_{gel} foi reduzido ~300 vezes (60 °C) e ~250 vezes (temperatura ambiente), enquanto a **Sílica-C₇O₃MImBF₄**, preparada à temperatura ambiente (t_{gel} não atingido a 60 °C), apresentou um t_{gel} reduzido ~40 vezes. Em geral, os LI baseados em ânion [NTf₂] mostraram um efeito apenas moderado, onde os valores de t_{gel} foram aproximadamente 2 vezes menores quando comparados à referência sem LI.

Tabela 4. Comparação dos tempos de reação e aspectos visuais entre os xerogéis preparados a temperatura ambiente e 60 °C (sombreados).

<i>Sistema</i>	<i>t_{gel} [h]</i>	<i>Aspecto visual</i>
Sílica	3888	Transparente
	250	Transparente
Sílica-C₁₀MImNTf₂	2184	Transparente
	192	Transparente
Sílica-C₄MImNTf₂	1920	Transparente
	170	Transparente
Sílica-C₇O₃MImNTf₂	1560	Transparente
	144	Transparente
Sílica-C₇O₃MImBF₄	96	Levemente opalescente
	21 ^a	Pó opaco
Sílica-C₁₀MImBF₄	15	Levemente opalescente
	0,75	Opalescente
Sílica-C₄MImBF₄	12	Levemente opalescente
	0,5	Opalescente

^a tempo de *creaming*

A influência da polaridade das cadeias laterais dos cátions foi avaliada pela aplicação de LI com cátions apresentando comprimento de cadeia semelhante, mas polaridades

diferentes ($C_{10}MIm$ vs. C_7O_3MIm). O LI mais polar, contendo o cátion $[C_7O_3MIm]$ e ânion $[BF_4]$, aumentou o t_{gel} do sistema à temperatura ambiente. Diferentemente, a 60 °C não atingiu um ponto de gelificação mas causou uma lenta separação de fases (após ~24 h) como resultado de um fenômeno referido como *creaming*, que ocorre quando as espécies formadas apresentam uma menor densidade do que o fluido de dispersão e tendem a subir para a superfície.¹⁶⁶ Entretanto, observa-se a formação de espécies opacas de fluxo livre e estáveis no solvente. Para a **Sílica- $C_7O_3MImNTf_2$** , em comparação com o seu análogo alifático (**Sílica- $C_{10}MImNTf_2$**), o t_{gel} em ambas as temperaturas diminuiu (30 % à temperatura ambiente e 25 % à 60 °C).

A diferença na taxa de gelificação entre os sistemas pode estar relacionada com diferentes tipos de mecanismo de agregação. Isto pode ser observado comparando o ânion $[BF_4]$ que promove catálise básica (causando agregação *monomer-cluster* e condensação rápida), e o ânion $[NTf_2]$ que promove catálise ácida (causando agregação *cluster-cluster*, hidrólise rápida e condensação lenta). A reatividade do ânion também pode contribuir consideravelmente com os valores de t_{gel} . Os LI com ânion $[BF_4]$ são relatados de reagir de forma exotérmica com a água, podendo aumentar a temperatura da solução localmente, ou mesmo sofrer hidrólise e produzir fluoreto de hidrogênio (HF).^{167,168} Tanto a temperatura como o HF (um catalisador nucleofílico para o processo) resultaria em aceleração da gelificação. Para o ânion $[NTf_2]$, a carga negativa é dispersa em todo segmento S-N-S, o que a torna muito mais estável em água, mostrando condensação mais lenta em comparação com o ânion menos estável $[BF_4]$.¹⁶⁹ Considerando o acima referido, a fim de prever o t_{gel} é necessária a avaliação da reatividade do LI no meio, bem como a sua polaridade e as forças de interação cátion-ânion.

5.1.2 Morfologia dos Géis

No início da hidrólise do processo sol-gel, todos os sistemas, incluindo os géis não modificados, apresentaram aparência homogênea, incolor e transparente. Os sols de **Sílica- C_4MImBF_4** e **Sílica- $C_{10}MImBF_4$** se tornaram ligeiramente opalescentes após 15 min (60 °C) ou 2 h (temperatura ambiente) de reação, mantendo este aspecto até gelificação. Depois de atingir o ponto de gelificação, géis levemente opalescentes (temperatura ambiente) e opalescentes (60 °C) foram formados (**Figura 23**). A opalescência ocorre quando o material espalha os comprimentos de onda mais curtos do espectro visível e dá uma tonalidade azulada sob a luz refletida. Isto pode indicar a existência de conjuntos ordenados de nanopartículas de

silica, em que o tamanho dos aglomerados é semelhante ao comprimento de onda da luz incidente, agindo como centros de espalhamento. Kozuka e Sakka observaram o mesmo fenômeno para géis que apresentam menor t_{gel} e maior teor de HCl.¹⁶⁹

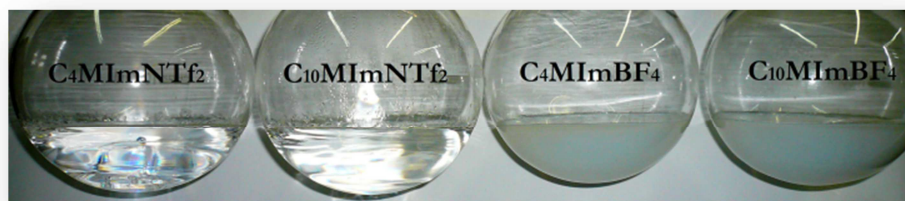


Figura 23. Imagens fotográficas dos géis modificados *in situ* com os diferentes LI, sob condições idênticas (60 °C), formando géis transparentes (Sílica-C₄MImNTf₂ e Sílica-C₁₀MImNTf₂) e opalescentes (Sílica-C₄MImBF₄ e Sílica-C₁₀MImBF₄).

No caso de Sílica-C₇O₃MImBF₄, nenhuma estrutura de gel foi formada a 60 °C, enquanto à temperatura ambiente foi formado um gel levemente opalescente. Este comportamento pode ser associado às diferenças de viscosidade do meio e da cinética de condensação, devido à mudança de temperatura. O [C₇O₃MIm][BF₄] apresenta a maior viscosidade, hidrofiliçidade, capacidade de ligações-H e polaridade entre os LI utilizados, devido à existência simultânea de um cátion funcionalizado com grupo éter e um ânion de simetria superior.³⁹ A temperatura aplicada não foi suficientemente alta para quebrar as ligações-H formadas entre silanoís e cátion/ânion do LI, porém era suficiente para reduzir a viscosidade da solução causando separação de fases.

Para Sílica-C₄MImNTf₂, Sílica-C₁₀MImNTf₂ e Sílica-C₇O₃MImNTf₂, o t_{gel} duas vezes menor não resultou em alterações no aspecto visual dos géis em comparação com as amostras não modificadas à temperatura ambiente e 60 °C.

Comparando o aspecto visual com o t_{gel} dos sistemas estudados, o menor t_{gel} resultou em opalescência dos géis, enquanto o maior t_{gel} em géis mais transparentes. Isso indica dois mecanismos de crescimento dependentes do ânion; (i) predomínio de crescimento *cluster-cluster*, resultando em gel homogêneo transparente formado por pequenos agregados de partículas maiores, para o ânion [NTf₂]; e (ii) predomínio de agregação *monomer-cluster*, resultando na condensação rápida e gel opalescente formado por grandes agregados de partículas menores, para o ânion [BF₄]. Além disso, o aspecto visual é normalmente correlacionado com a ligação de rede, que também afeta a dureza do gel. Os géis não modificados ficaram pouco firmes, diferentemente dos géis modificados *in situ*, que eram mais rígidos ao toque. Sílica-C₄MImBF₄ e Sílica-C₁₀MImBF₄ apresentaram a maior

rigidez, o que sugere a formação de um maior número de reticulações, que normalmente resulta no endurecimento e reforço da rede.⁷⁸

5.1.3 Morfologia das Sílicas Xerogel

Os xerogéis preparados a partir dos géis previamente discutidos apresentaram surpreendentes contrastes de volume, cor e textura, dependendo principalmente do LI aplicado. Quando frações de massa de sílica idênticas (1 g) foram comparadas, drásticas variações no volume foram observadas. Para as amostras preparadas à temperatura ambiente, as diferenças visuais foram mais pronunciadas em relação à coloração, enquanto os volumes foram relativamente proporcionais (**Figure 24a**).

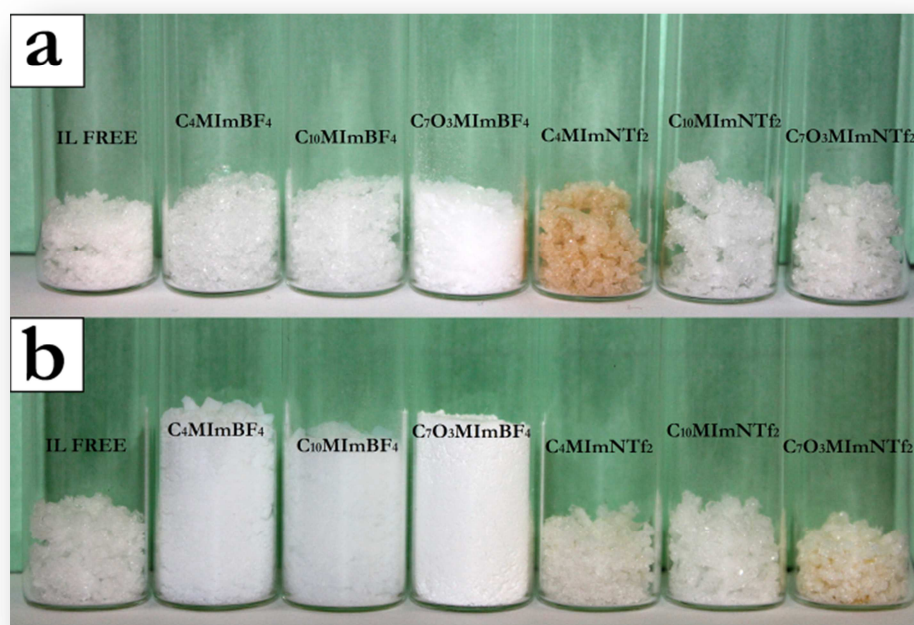


Figura 24. Comparação entre 1 g dos xerogéis não moídos, sintetizados à temperatura ambiente (a) ou 60 °C (b), variando apenas o LI aplicado. Da esquerda para a direita: **Sílica**, **Sílica-C₄MImBF₄**, **Sílica-C₁₀MImBF₄**, **Sílica-C₇O₃MImBF₄**, **Sílica-C₄MImNTf₂**, **Sílica-C₁₀MImNTf₂** e **Sílica-C₇O₃MImNTf₂**.

Por outro lado, a função do ânion do LI na estrutura final da sílica tornou-se evidente para as sílicas preparadas a 60 °C, onde os sistemas com base no ânion [BF₄] produziram quantidades aproximadamente duas vezes maiores do que nas sílicas sem LI ou com LI apresentando ânion [NTf₂] (**Figura 24b**). A **Tabela 5** demonstra valores de áreas específicas (S_{BET}), distribuição de tamanho de poros (PSD) e volume de poros (V_p) obtidos a partir de

métodos BET e BJH, respectivamente, para amostras preparadas à 60 °C e posteriormente calcinadas à 600 °C por 3 h. Os resultados obtidos confirmam observações apresentados anteriormente. Os xerogéis com ânion [BF₄] demonstram valores de S_{BET} , PSD e V_p maiores que os com ânion [NTf₂], mesmo depois da calcinação. Especialmente amostras **Sílica-C₄MImBF₄** e **Sílica-C₁₀MImBF₄** demonstraram valores mais elevados.

Tabela 5. Propriedades textuais de xerogéis preparados a 60 °C e posteriormente calcinadas a 600 °C por 3 h.

<i>Sistema</i>	S_{BET}^a [m ² g ⁻¹]	V_p^b [cm ³ g ⁻¹]	PSD^b [nm]
Sílica	4,7 ± 2,0	0,004 ^c ± 0,01	5,7
Sílica-C₄MImBF₄	200,6 ± 3,0	1,68 ± 0,01	23,6
Sílica-C₁₀MImBF₄	178,8 ± 5,0	1,74 ± 0,01	28,7
Sílica-C₇O₃MImBF₄	25,2 ± 2,0	0,08 ± 0,01	16,9
Sílica-C₄MImNTf₂	3,1 ± 1,0	0,003 ^c ± 0,01	5,2
Sílica-C₁₀MImNTf₂	2,8 ± 1,0	0,003 ^c ± 0,01	4,4
Sílica-C₇O₃MImNTf₂	4,2 ± 1,0	0,005 ± 0,01	6,2

^a áreas específicas (BET),

^b volume médio de poro (BJH),

^c considerar volume < 0,005.

As imagens microscópicas dos xerogéis forneceram uma ideia sobre os tamanhos das partículas, estruturas, superfícies e organização. Um estudo comparativo entre imagens obtidas por TEM, SEM e AFM foi realizado para avaliar os diferentes parâmetros de organização do sistema. As imagens de TEM foram obtidas a partir de uma dispersão de sílica, dando informações sobre a adesão entre os aglomerados. Somente os xerogéis sintetizados a 60 °C foram avaliados, pois estes foram aplicados na formação de nanocompósitos de PEAD. As microscopias em varredura de AFM foram obtidas a partir de lâminas de vidro de microscópio revestidos por imersão nas soluções coloidais e evaporadas em ambiente controlado, avaliando a influência da evaporação ou concentração da mistura reacional durante o processo de cura à temperatura ambiente. As imagens de SEM foram registradas diretamente a partir dos xerogéis moídos obtidos a 60 °C, fornecendo uma ideia sobre a superfície dos sistemas, quando produzidos sob um ambiente fechado, mantendo o volume de solvente constante durante todo o processo.

As amostras sem LI resultaram em partículas altamente agregadas e compactas, com ampla distribuição de tamanho (**Figura 25a**). Esta aglomeração pode ser atribuída às forças de van der Waals, interações eletrostáticas e ligação-H entre os grupos -OH, intensificados pela presença de um catalisador.⁷⁸ Além disso, em sistemas aquosos, efeitos hidrodinâmicos e

capilares durante o processo de secagem também podem promover a aglomeração.^{51,78}

A cinética de condensação teve uma função importante na definição dos tamanhos das partículas primárias e dos agregados. Os sistemas que gelificaram rapidamente (**Sílica-C₄MImBF₄** e **Sílica-C₁₀MImBF₄**) desenvolveram nanopartículas pequenas, onde o tamanho das partículas primárias era na faixa de ~10 nm, formando agregados de baixa compactação (**Figura 25b** e **25c**, respectivamente) em conjunto com partículas esféricas soltas na superfície (**Figura 25c**). Os sistemas com as taxas de condensação mais lentas (**Sílica-C₄MImNTf₂** e **Sílica-C₇O₃MImNTf₂**) formaram partículas esféricas maiores (~50 nm) (**Figura 25d**). Surpreendentemente, a **Sílica-C₁₀MImNTf₂** também apresentou uma taxa de condensação lenta, mas partículas muito menores foram desenvolvidas, apesar da característica de superfície semelhante de monólitos agregados apresentados para todos os três sistemas com ânion [NTf₂] (**Figura 25e**).

Estas amplas variações do sistema poderiam ter sua origem na formação de ligações-H entre os ânions dos LI e os grupos Si-OH, bem como na força dessas interações. A estabilidade da ligação-H depende principalmente do tamanho, geometria e forças de Coulomb entre ânions e cátions dos LI (**Figura 26**).^{46,48} Durante a hidrólise, acontece uma série de interações dinâmicas, alterando completamente o curso do processo de condensação. Os LI tendem a se auto-organizar em solução¹⁷⁰ formando uma camada de solvatação ordenada na superfície da sílica e diminuindo a chance de agregação aleatória entre as partículas em crescimento.

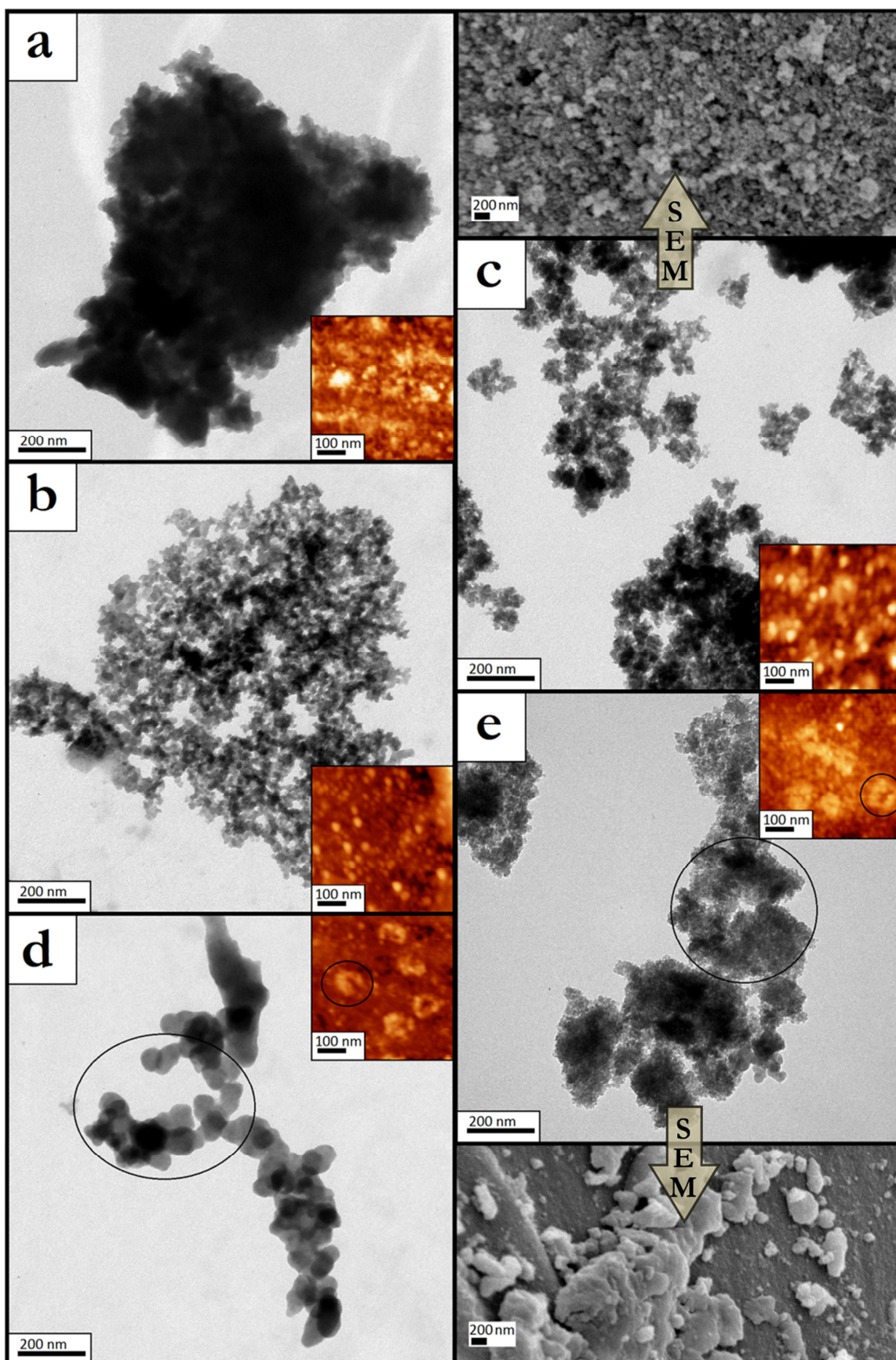


Figura 25. Imagens de TEM com inserções de AFM de sílica sem LI (a), **Sílica-C₄MImBF₄** (b), **Sílica-C₁₀MImBF₄** (c), **Sílica-C₄MImNTf₂** (d) e **Sílica-C₁₀MImNTf₂** (e). Figuras (c) e (e), adicionalmente, incluem imagens de SEM correspondentes aos xerogéis obtidos a 60 °C.

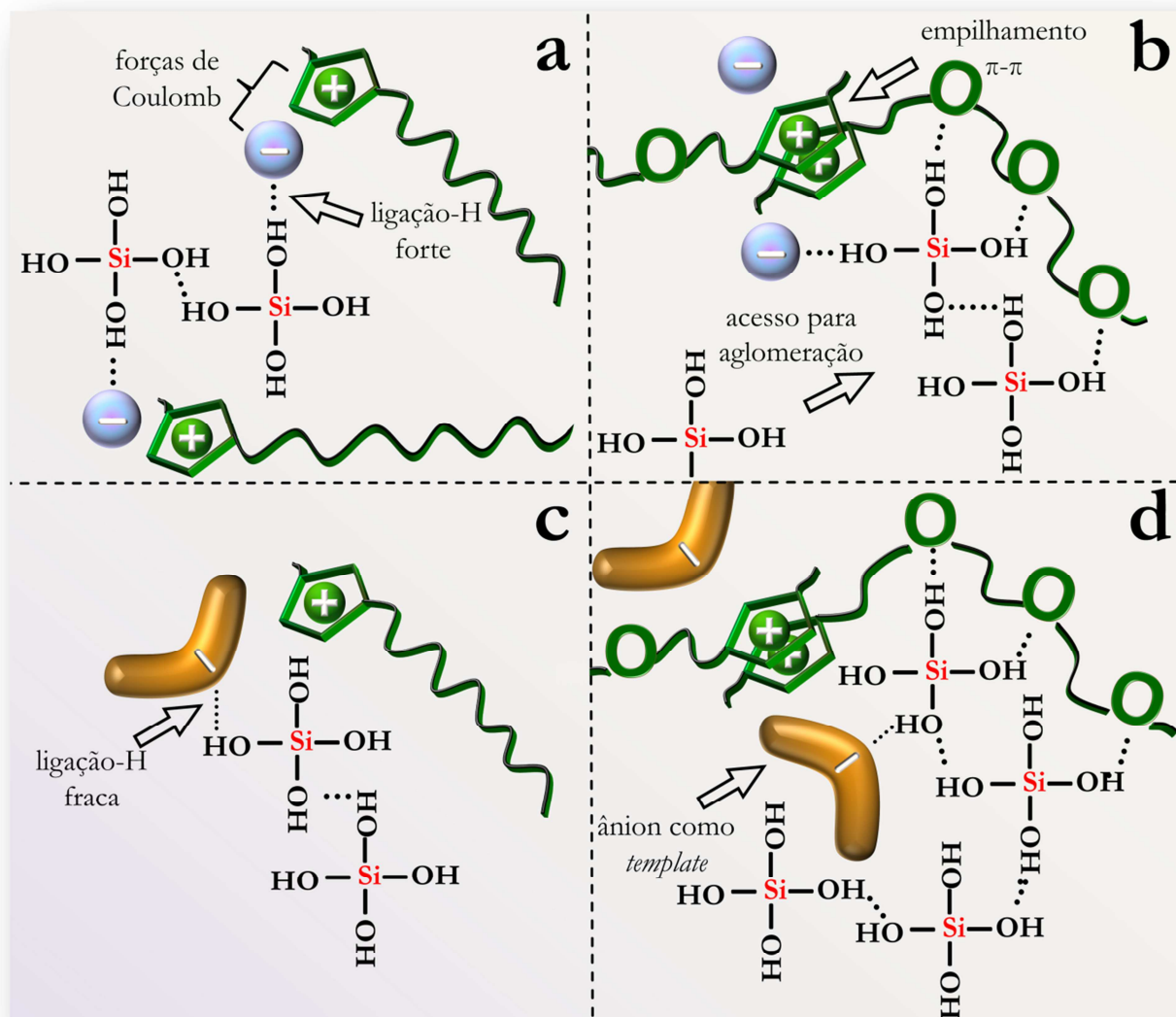


Figura 26. Representação das interações dinâmicas dos LI em sistemas que apresentam ligações-H fortes (a) **Sílica-C₁₀MImBF₄**; (b) **Sílica-C₇O₃MImBF₄**; e ligações-H fracas (c) **Sílica-C₁₀MImNTf₂**; (d) **Sílica-C₇O₃MImNTf₂**; entre Si-OH e ânion do LI.

Como resultado, os domínios de sílica são forçados a crescer através dos caminhos “desprotegidos” (**Figura 26**). Com base nesta hipótese, um ânion volumoso deve produzir um caminho tortuoso para o domínio de sílica crescer, formando agregados menores e mais lineares. Isso pode ser observado em imagens de TEM de xerogéis modificados com LI contendo [NTf₂], que tendem a formar estruturas em formato de “lua crescente” (**Figura 25d** e **27e**), provavelmente pela geometria do seu ânion volumoso (**Figura 26d**). As mudanças de morfologia também foram capturadas por AFM e as imagens são apresentadas como inserções nas correspondentes imagens da TEM.

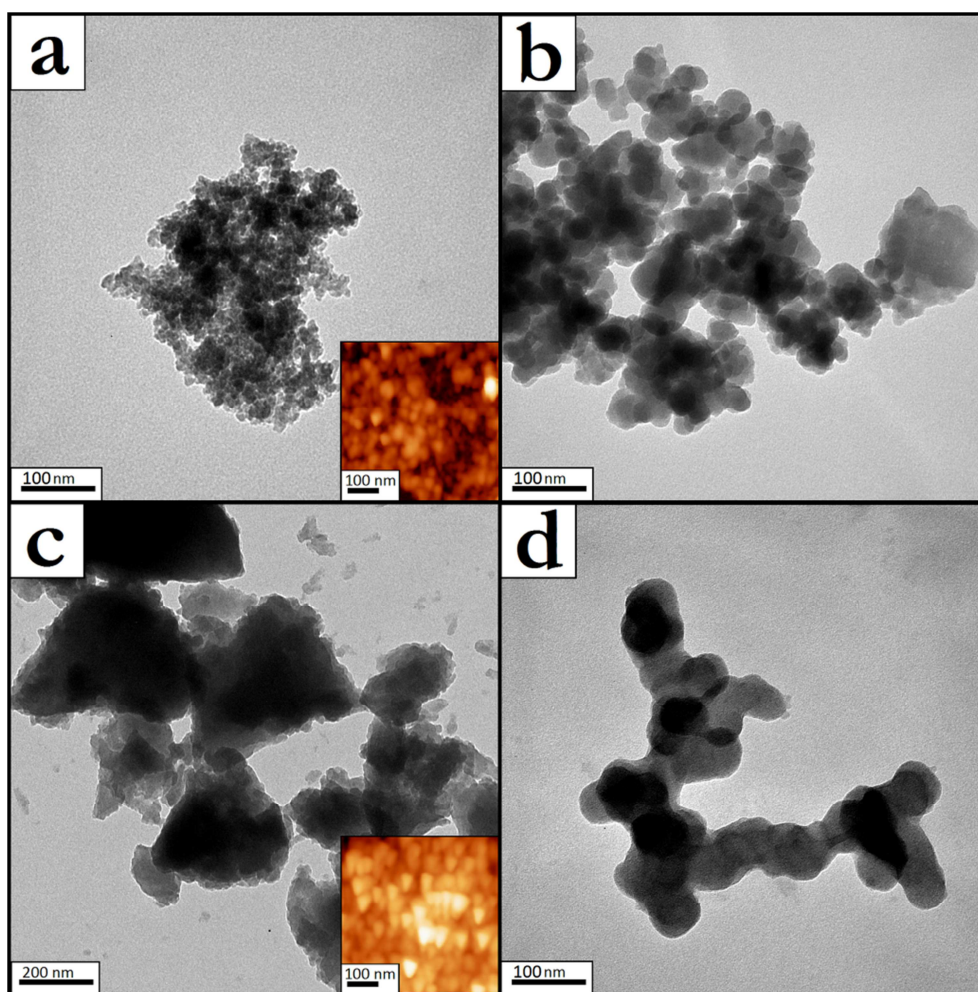


Figura 27. Micrografias de TEM com inserções de AFM de **Sílica-C₇O₃MImBF₄** (a, b) e **Sílica-C₇O₃MImNTf₂** (c, d) obtidos à temperatura ambiente ou 60 °C, respectivamente.

Considerando a mudança na temperatura de síntese, as significativas diferenças nas morfologias de partículas foram identificadas para os xerogéis **Sílica-C₇O₃MImBF₄** e **Sílica-C₇O₃MImNTf₂**. A formação do xerogel **Sílica-C₇O₃MImBF₄** à temperatura ambiente resultou em partículas mais homogêneas (**Figura 27a**) do que para as preparadas a 60 °C (**Figura 27b**). Curiosamente, o xerogel **Sílica-C₇O₃MImNTf₂** formado à temperatura ambiente apresenta estruturas semelhantes a “grãos de milho” (**Figura 27c**) e partículas esféricas quando sintetizado a 60 °C (**Figura 27d**). Primeiramente, a principal força motriz para estas mudanças pode ser atribuída à capacidade de LI-éter para formar múltiplas ligações-H.^{39,165} Isto iria permitir a formação de agregados metaestáveis que organizam o sistema inicial e influenciam fortemente a estrutura e morfologia do produto final. O regime de solvente durante o passo de condensação foi identificado como outro aspecto sinérgico crucial para a organização do sistema. Sistemas preparados para AFM via *dip-coating*, apesar de apresentarem as mesmas características gerais, produzem partículas menores e muito mais

definidas que as preparadas com concentração de solvente constante (frasco fechado).

O exemplo mais expressivo é o do híbrido **Sílica-C₇O₃MImNTf₂** preparado à temperatura ambiente (**Figura 27c**), que apresenta correlação aproximada de suas estruturas de “grãos de milho” para ambos TEM e AFM. As partículas em imagens de AFM são metade do tamanho daqueles em micrografias de TEM e apresentam morfologia e distribuição de tamanhos muito mais homogêneos. Isso indica que a evaporação do solvente (aumento da concentração) no sistema durante a evolução do processo aumenta o efeito das múltiplas ligações-H, fazendo a modelagem (*templating*) mais definida em sistemas com a concentração de solvente constante.

5.1.4 Organização Estrutural das Sílicas Xerogel

Análise XRD

As análises XRD foram feitas para investigar a organização estrutural e as curvas de difração dos xerogéis da sílica sintetizados a 60 °C antes e depois de calcinação a 600 °C por 3 h estão apresentados na **Figura 28**. A **Tabela 6** demonstra os ângulos de difração e valores de d , calculados a partir da equação de Bragg, somente para picos que representam a repetição de ordem de longo alcance. Os picos largos na faixa de $2\theta = \sim 23^\circ$ são característicos para sistemas amorfos com ordenação de curta distancia. Em geral, o processo de calcinação causou o deslocamento deste pico para valores 2θ menores, indicando a modificação da sílica relacionada com aumento nos valores de d .¹⁷¹ Sistemas **Sílica-C₄MImNTf₂** e **Sílica-C₁₀MImNTf₂** demonstraram segundo pico $2\theta = \sim 6^\circ$ correspondendo a ordenação de longa distancia existente que pode ser atribuída a microporosidade causada pela catalise acida.⁷⁸ Este pico desapareceu depois de calcinação, indicando contração do sistema.

Tabela 6. Calculadas distancias interplanar d ($n\lambda = 2d\sin\theta$) de sílica xerogéis não calcinados ou calcinados (sombreado) com ângulos de difração correspondentes.

<i>Sistema</i>	2θ [°]	d [nm]
Sílica-C₄MIm BF₄	0,5	19,2
	0,4	22,1
Sílica-C₁₀MImBF₄	0,4	21,0
	0,3	26,0
Sílica-C₄MImNTf₂	7,2	1,2
Sílica-C₇O₃MImNTf₂	6,7	1,3
	2,2	4,0

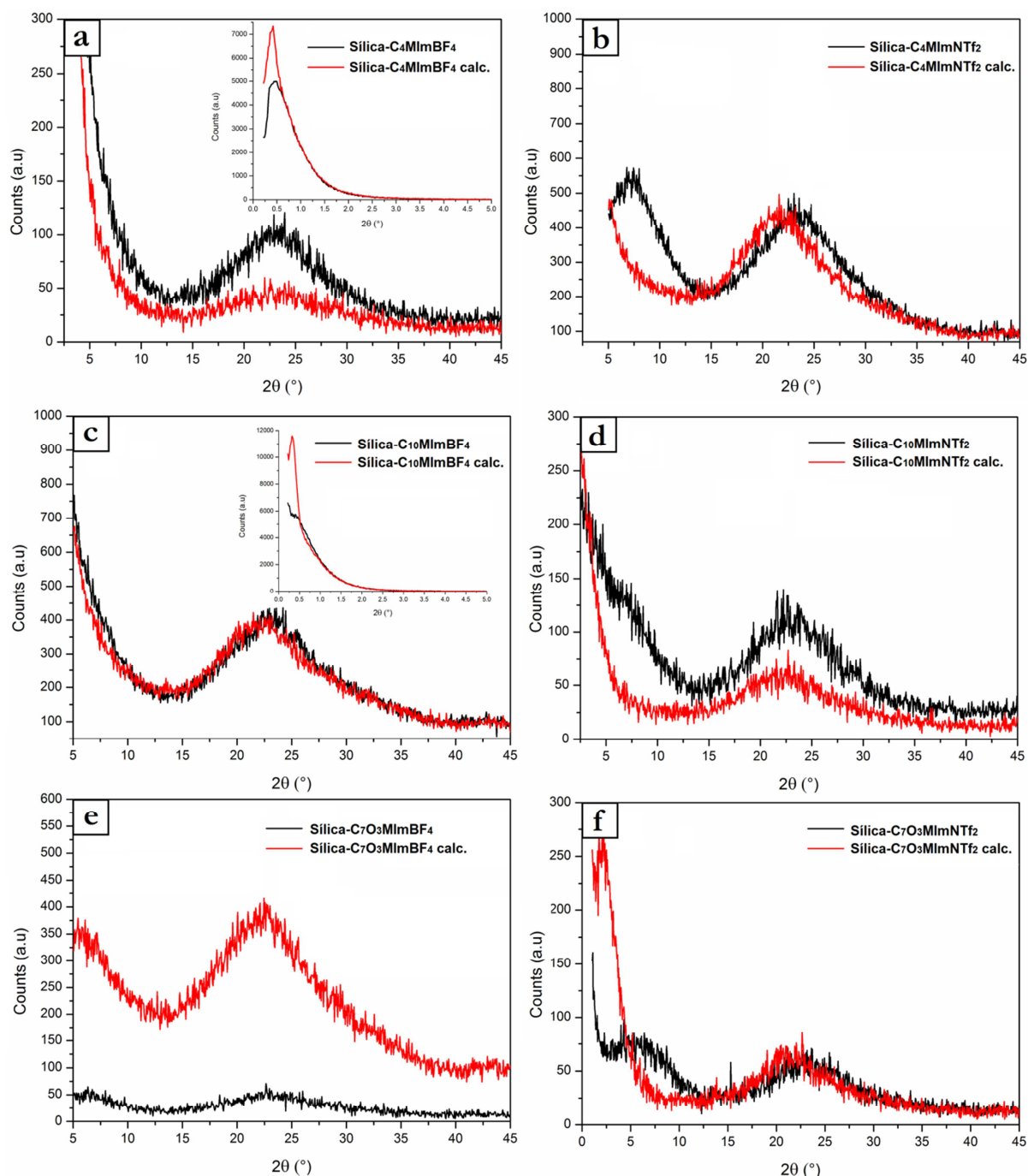


Figura 28. As difractogramas do XRD para sílica xerogéis calcinados (curva vermelha) ou não calcinados (curva preta) sintetizados à 60 °C: (a) **Sílica-C₄MImBF₄**; (b) **Sílica-C₄MImNTf₂**; (c) **Sílica-C₁₀MImBF₄**; (d) **Sílica-C₁₀MImNTf₂**; (e) **Sílica-C₇O₃MImBF₄**; (f) **Sílica-C₇O₃MImNTf₂**. Os graficos inseridos representam as curvas obtidas na faixa angular 0,2° - 5°.

No caso de **Sílica-C₇O₃MImNTf₂**, este pico foi deslocado para $2\theta = \sim 2^\circ$ depois de calcinação que corresponde ao um aumento de tamanho do poro. Sistemas: **Sílica-C₄MImBF₄** e **Sílica-C₁₀MImBF₄** apresentaram deslocamentos para regiões de baixos ângulos mesmo antes de calcinação. Isto pode ser explicado pela troca de mecanismo de catalise acida para

acidobásica que resultaria em maiores distancias entre partículas.⁷⁸ A reminiscência deste pico indica formação de uma rede mais estável mesmo depois da remoção de *templates*, ou a integração dos produtos de decomposição para rede de sílica.

Análise SWAXS

Os xerogéis modificados com LI-éter, preparados à temperatura ambiente e 60 °C, foram investigados por análise de SWAXS. Os valores das dimensões derivadas a partir das regiões lineares, fractal (-G) e Porod (-P) (**Figura 29**), bem como o tamanho médio das partículas primárias ($\alpha=2\pi/q_p$) e as dimensões fractais de superfície ($d_s=6-P$) foram deduzidos,¹⁷² e estão demonstrados na **Tabela 7**.

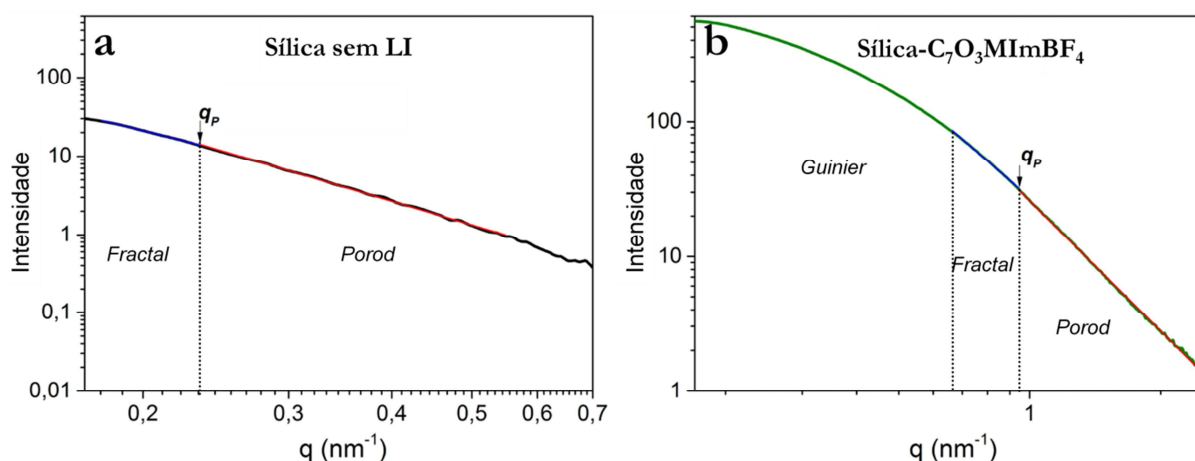


Figura 29. Exemplos de ajuste linear para (a) sistema sem LI e (b) **Sílica-C₇O₃MImBF₄** sintetizados à temperatura ambiente com correspondentes regiões de espalhamento.

As amostras preparadas em 60 °C (**Figura 30b**, curvas 2, 4, 6) apresentam maior número de partículas menores (intensidade mais elevada na faixa de q entre 1 e 3 nm^{-1}), que constituem agregados fractais com menor densidade fractal (menor G) quando comparados com as amostras preparadas a temperatura ambiente (**Figura 30b**, curvas 1, 3, 5). A mesma amostra preparada a temperatura ambiente (**Figura 30b**, curva 5) formou partículas primárias ~ 5 vezes menores, sem platô de microporosidade, e agregados soltos de partículas compactas. Esta diminuição da compacidade também foi observada nas imagens de SEM (**Figura 30c e 30d**). Através do uso de LI apresentando diferentes ânions para a obtenção dos xerogéis foi possível obter uma variedade de perfis fractais de SAXS, confirmando a direta interação dos LI com sistemas de sílica em crescimento.

Tabela 7. Análises de SAXS: Parâmetros da estrutura para sistemas com éter-LI preparados à temperatura ambiente e 60 °C (sombreado).

<i>Sistema</i>	$(-G)^a$	q_P^b	α^c	$(-P)^d$	d_s^e
Sílica	2,62	0,236	26,6	3,12	2,96
	2,50	0,227	27,7	3,00	3,00
Sílica-C₇O₃MImBF₄	2,79	0,946	6,6	3,22	2,78
	2,65	0,214	29,4	3,16	2,84
Sílica-C₇O₃MImNTf₂	2,75	0,283	22,2	3,23	2,77
	2,19	0,205	30,6	2,80	3,20

^a inclinação na região fractal,

^b valor de q_P no ponto de transição de região Porod para fractal,

^c tamanho de partícula primária $\alpha=2\pi/q_P$,

^d inclinação na região Porod,

^e dimensões fractais de superfície ($d_s=6-P$).

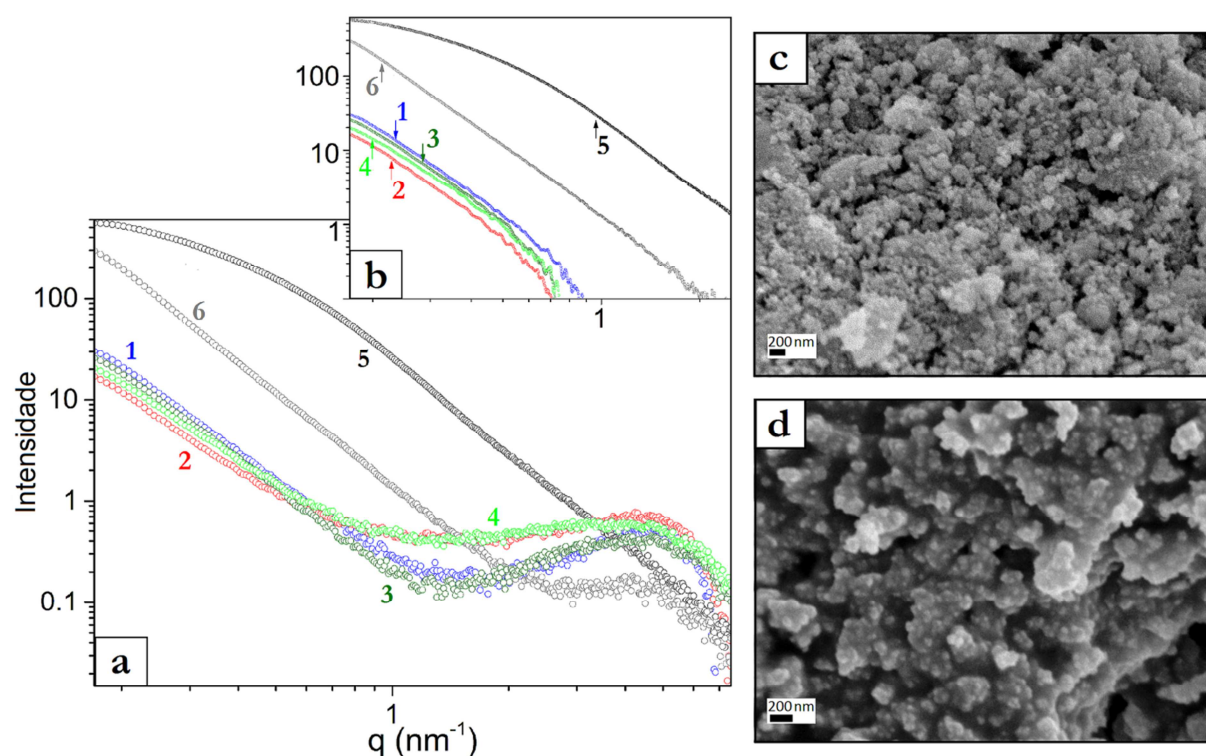


Figura 30. Perfis de SAXS dos híbridos, incluindo a região de microporosidade $q>1$ (a) e após a subtração da constante de Porod (b). As setas representam as posições dos vetores de dispersão q_P a partir da região fractal até a região de Porod, para sílica sem LI (1 e 2), **Sílica-C₇O₃MImNTf₂** (3 e 4) e **Sílica-C₇O₃MImBF₄** (5 e 6) sintetizados à temperatura ambiente e 60 °C, respectivamente. As micrografias de SEM da **Sílica-C₇O₃MImBF₄** mostram a mudança de compactação quando gelificada a temperatura ambiente (c) ou *creamed* a 60 °C (d)

5.1.5 Estabilidade Térmica

As análises de resistência térmica foram realizadas para os LI puros e para os LI confinados em sílica, e os resultados encontram-se resumidos na **Tabela 8**. As temperaturas de degradação (T_{dN2}) dos LI puros foram bem definidas, apresentando eventos agudos. Todos os LI com ânion [NTf₂] mostraram resistências térmicas melhores que aqueles com o ânion [BF₄]. Quando a cadeia alifática do cátion imidazólio era mais longa a estabilidade térmica de LI diminuiu, em concordância com a literatura.³⁷ O LI [C₄MIm][NTf₂] (**Figuras 31a e 31b**, curva 4) teve a melhor estabilidade térmica e [C₇O₃MIm][BF₄] (**Figuras 31a e 31b**, curva 3) a pior, com uma diferença expressiva de 50 °C. Este comportamento é normalmente observado para LI-éter, quando comparado com os análogos alifáticos.³⁹ Surpreendentemente, o [C₇O₃MIm][NTf₂] (**Figuras 31a e 31b**, curva 6) não seguiu essa tendência e apresentou uma T_d no mesmo intervalo do seu análogo alifático. Isto indica que a influência positiva do ânion [NTf₂] sobre a resistência térmica total sobrepõe o efeito negativo do grupo éter. Além disso, os LI [C₇O₃MIm][NTf₂] e [C₁₀MIm][NTf₂] deixaram resíduos após aquecidos até 700 °C, indicando a formação de produtos de decomposição termicamente resistentes.

Tabela 8. Perfis de degradação térmica dos LI confinados e puros.

<i>Sistema</i>	m_{LI}^a [wt.-%]	T_{dN2} [°C]	T_{LI}^b [°C]	m_{LI}^c [%]
Sílica-C ₄ MImBF ₄	24	239-481 ^d (326) ^e	428	10
	23	241-477 ^d (326) ^e		
Sílica-C ₁₀ MImBF ₄	20	256-494 ^d (304) ^e	423	13
	21	242-491 ^d (290) ^e		
Sílica-C ₇ O ₃ MImBF ₄	25	249-442 ^d (329) ^e	393	13
	25	235-493 ^d (332) ^e		
Sílica-C ₄ MImNTf ₂	10	270-515 ^d (380) ^e	443	17
	10	312-516 ^d (382) ^e		
Sílica-C ₁₀ MImNTf ₂	11	301-516 ^d (389) ^e	439	20
	10	313-517 ^d (394) ^e		
Sílica-C ₇ O ₃ MImNTf ₂	9	266-542 ^d (365) ^e	437	20
	7	258-525 ^d (355) ^e		

^a percentual médio de massa de LI confinado calculada pela **Equação 1**,

^b de LI puro obtida a partir de medidas de TGA sob nitrogênio,

^c conteúdo teórico de LI em sílica xerogéis calculado pela **Equação 2**,

^d intervalo de temperatura de degradação obtido a partir de curvas de DTG de LI confinado,

^e T_{dN2} de LI confinado,

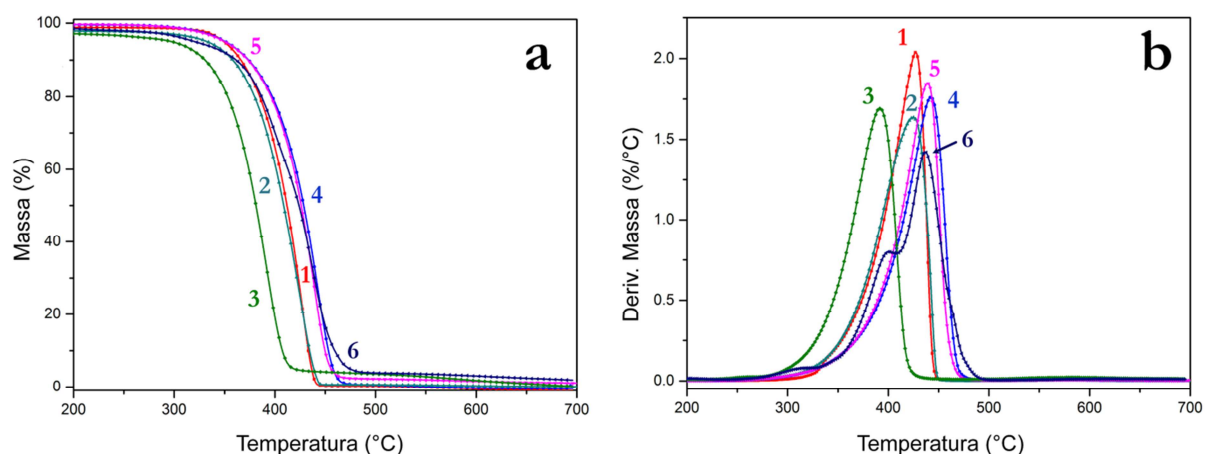


Figura 31. Curvas representativas de TGA (a) e DTG (b) de LI puros; $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{BF}_4]$ (1), $[\text{C}_{10}\text{MIm}][\text{BF}_4]$ (2), $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{BF}_4]$ (3), $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ (4), $[\text{C}_{10}\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ (5) e $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ (6).

Os xerogéis, apesar de mostrarem um pico correspondente à evaporação de água fortemente ligada (abaixo de 220 °C), apresentaram eventos característicos de degradação dos LI (**Figura 32**). O contraste da intensidade entre as curvas de DTG está relacionado com a diferença percentual em massa de LI nos xerogéis, especialmente para amostras com ânions diferentes (**Tabela 8**).

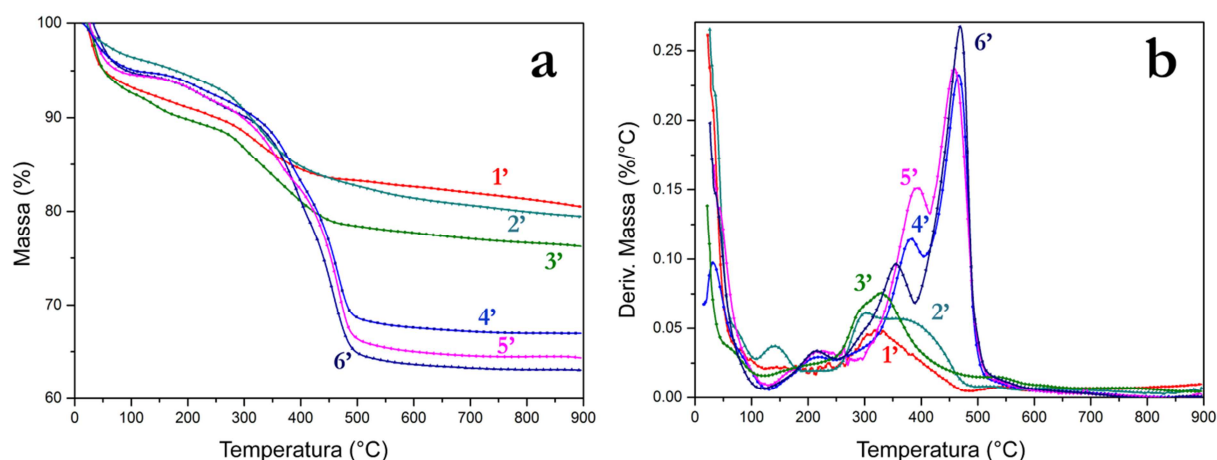


Figura 32. Curvas representativas de TGA (a) e DTG (b) de LI confinados em sílica (síntese a 60 °C); **Sílica- C_4MImBF_4** (1'), **Sílica- $\text{C}_{10}\text{MImBF}_4$** (2'), **Sílica- $\text{C}_7\text{O}_3\text{MImBF}_4$** (3'), **Sílica- $\text{C}_4\text{MImNTf}_2$** (4'), **Sílica- $\text{C}_{10}\text{MImNTf}_2$** (5') e **Sílica- $\text{C}_7\text{O}_3\text{MImNTf}_2$** (6').

As curvas de DTG/TGA sobrepostas foram usadas para a determinação quantitativa de LI nos híbridos. O conteúdo aproximado de LI foi determinado subtraindo o percentual de massa no final ($m_{\%B}$) a partir da percentual de massa no início do pico de DTG ($m_{\%A}$) e associando-os com a massa total aplicada para análise (**Equação 14**). Os valores médios de massa de LI obtidos são próximos aos previstos teoricamente (**Tabela 8**, **Equação 15**).

Devido às diferentes capacidades de adsorção d'água e de gás dos LI,¹⁷⁴ que afetam os valores iniciais de TGA e o processo de degradação Si-OH de sílica, o conteúdo real de LI nos híbridos não podia ser calculado com base nos valores iniciais e finais da curva de TGA.

$$m_{\%LI} = \frac{(m_{\%A} - m_{\%B}) \cdot m_{\text{mod.SiO}_2}}{100\%} \quad \text{Equação 14.}$$

Cálculo da percentagem de massa dos LI em sílica xerogel, onde $m_{\%A}$ – massa no início da degradação, $m_{\%B}$ – massa no final da degradação, obtida a partir de curvas DTG/TGA sobrepostas; e $m_{\text{mod.SiO}_2}$ – massa inicial de sílica modificada.

$$m_{\%LI} = \frac{(n_{LI}/n_{TEOS}) \cdot M_{LI}}{M_{SiO_2} + [(n_{LI}/n_{TEOS}) \cdot M_{LI}]} \cdot 100\% \quad \text{Equação 15.}$$

Cálculo do conteúdo teórico de LI em sílica xerogel, onde $n_{LI}/n_{TEOS} = 0,03$, $M_{SiO_2} = 60$ g/mol e M_{LI} corresponde a massa molecular de cada LI.

Quando os LI foram confinados na superfície de sílica apresentaram faixas de T_d mais amplas, em comparação com a LI puros, e uma diminuição geral nas suas resistências térmicas.¹⁷⁵ A degradação precoce é uma consequência de dispersão dos pequenos domínios de LI sobre a superfície da sílica fazendo com que sejam menos estáveis termicamente que os LI puros.¹⁷⁶ Os LI confinados constituídos de ânion $[BF_4]$ apresentaram uma resistência térmica geral menor, e a sua degradação mais rápida é em parte devido à formação de HF.¹⁶⁷ Para este ânion, a T_d do LI com cadeia lateral alifática mais curta foi mais elevada do que do LI com cadeia lateral mais longa. Já LI confinados constituídos por ânion $[NTf_2]$ apresentaram valores mais elevados da T_d , seguindo o comportamento observado para os LI puros. Além disso, todas as sílicas apresentaram degradação em duas etapas (**Figura 32a e 32b**). É possível que, na primeira etapa de degradação destes LI confinados, espécies de carbono foram formadas,¹⁷⁷ assim, as espécies formadas retardariam a decomposição causando uma segunda etapa de degradação em temperaturas mais elevadas.

Após cada análise de TGA (sob atmosfera de N_2) as cinzas de sílica foram recolhidas. A maior parte das cinzas residuais apresentaram coloração muito distinta (**Figura 33**), o que parece estar relacionado com a composição química do LI aplicado no processo. A intensidade de coloração para alguns xerogéis de sílica (**Figura 33c, 32e e 32f**) coincide com o maior teor residual (até 2%) da decomposição dos LI puros (**Figura 31** curvas 5 e 6). Curiosamente, todos os LI contendo o ânion $[NTf_2]$ apresentaram coloração intensa, mesmo os mais termicamente estáveis. Este fenômeno não parece estar relacionado com um processo termo-oxidativo, pois nenhuma das amostras aplicadas para calcinação apresentou coloração.

Este comportamento parece ser a ocorrência de um processo de decomposição distinta para LI com ânion $[\text{NTf}_2]$ sob atmosfera de N_2 , em um ambiente confinado, e formação de espécies de sílica-carbono.¹⁷⁷

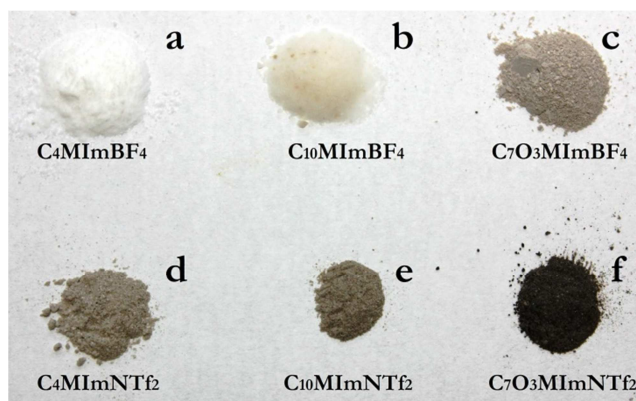


Figura 33. Cinzas residuais dos xerogéis de sílica obtidos a partir de análises de TGA (900 °C, atmosfera de N_2): (a) **Sílica-C₄MImBF₄**; (b) **Sílica-C₁₀MImBF₄**; (c) **Sílica-C₇O₃MImBF₄**; (d) **Sílica-C₄MImNTf₂**; (e) **Sílica-C₁₀MImNTf₂**; (f) **Sílica-C₇O₃MImNTf₂**.

5.2 NANOCÓMPOSITOS DE PVOH COM NANOCARGAS DE SÍLICA-LÍQUIDO IÔNICO FORMADAS *IN SITU*

Nesta seção os LI foram utilizados como aditivos na formação de nanocompósitos de PVOH via processo sol-gel *in situ* com LI-alquil ($[C_4MIm][Cl]$ ou $[C_4MIm][NTf_2]$), LI-éter ($[C_7O_3MIm][NTf_2]$ ou $[C_7O_3MIm][MeS]$) ou LI-carboxílico ($[CH_2CO_2HMIIm][Cl]$ ou $[CH_2CO_2HMIIm][NTf_2]$) (**Figura 34**).

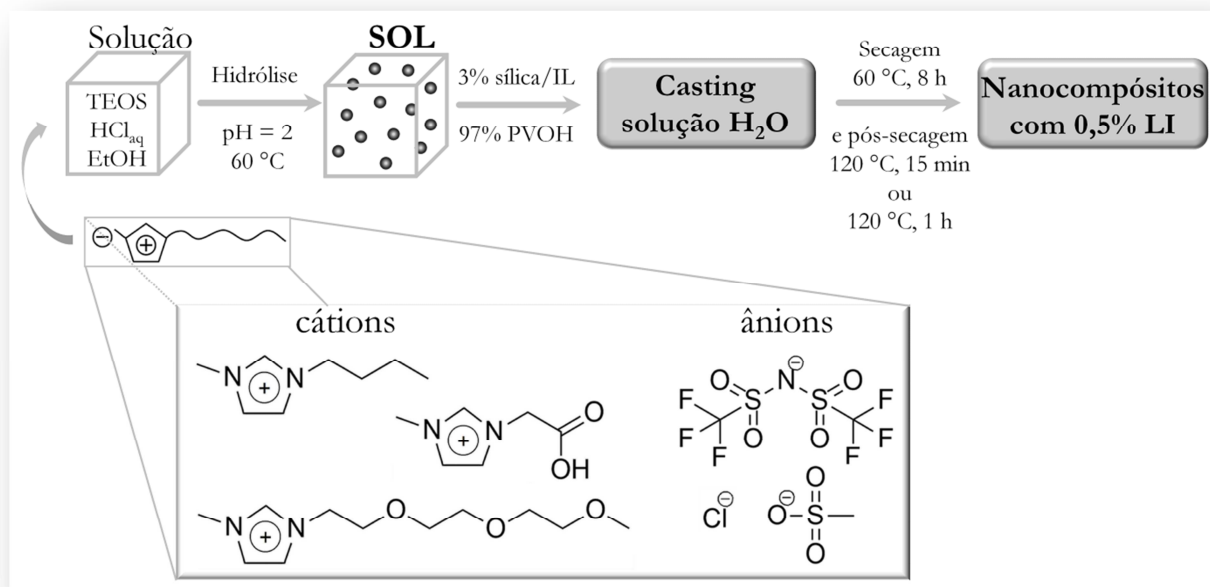


Figura 34. Representação esquemática do processo de formação dos nanocompósitos de PVOH via processo sol-gel na presença dos LI.

5.2.1 Propriedades Térmicas

Os nanocompósitos foram estudados por análises de DSC e TGA, a fim de estimar como a formação *in situ* de híbridos de sílica-LI afetou as transições térmicas e a degradação térmica. Os resultados obtidos estão reunidos na **Tabela 9**. A **Figura 35** mostra as curvas características do PVOH e seus nanocompósitos, contendo os eventos exotérmicos e endotérmicos obtidos por DSC para as amostras submetidas a duas pós-secagens: (i) curta, 15 min a 120 °C e (ii) longa, 1 h a 120 °C. Comparando a temperatura da cristalização (T_c), um deslocamento significativo da curva exotérmica para temperaturas mais baixas pode ser observado e representa a desaceleração da cristalização provocada pela presença de nanosílica (**Figura 35a e 35b**).¹⁷⁸

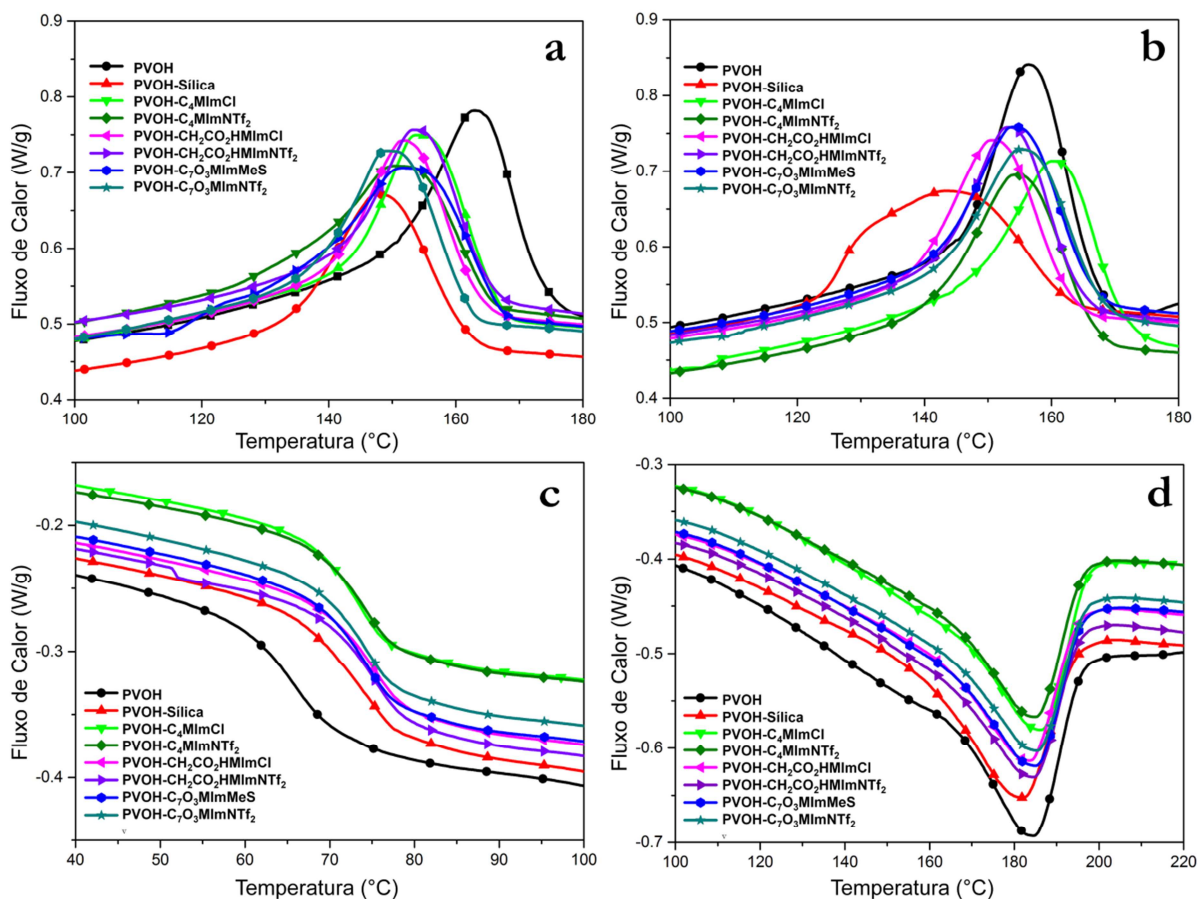


Figura 35. Transições térmicas para nanocompósitos obtidas por análise de DSC. Curvas de (a) resfriamento para amostras pós-secagem curta (b) resfriamento para amostras pós-secagem longa (c) aquecimento na região de transição vítrea (pós-secagem longa) e (d) aquecimento na região de fusão (pós-secagem longa).

A aplicação de qualquer LI aumenta T_c em até 15 °C em comparação com **PVOH-Silica**, indicando a indução de nucleação do PVOH causada pelo LI confinado na superfície da sílica, efeito já observado em outros sistemas.⁵⁰ O **PVOH-C₄MImCl** apresentou um maior aumento da T_c , que mais provavelmente, foi promovido por uma separação de fase parcial e/ou a formação de centros de nucleação maiores. Isto pode ser evidenciado quando os invariantes definidos por espalhamento de SWAXS (INV) estão correlacionados com T_c , onde o tamanho de partícula primária e a T_c parecem seguir um padrão definido. A influência de híbridos de sílica-LI na cristalização é explicada com mais detalhes na seção de investigação estrutural. O grau da cristalinidade (X_c) diminuiu para todos os sistemas híbridos, quando comparado com PVOH puro e esta diminuição foi mais acentuada (até 5 %) para os sistemas submetidos ao procedimento de pós-secagem mais curto.

Em comparação com a matriz do PVOH puro, a temperatura de transição vítrea (T_{gDSC}) de todos os nanocompósitos aumentou independente do tempo de pós-secagem, o que

confirma uma direta interação dos híbridos formados *in situ* com a matriz polimérica. Os deslocamentos positivos da T_{gDSC} não podem ser atribuídos à absorção de água a partir da atmosfera, já que o processo de tratamento térmico foi realizado sob vácuo e as amostras foram subsequentemente armazenadas num dessecador. Considerando o acima mencionado, a melhoria geral de T_{DSC} é uma consequência de interações PVOH-sílica que funcionam como “reticulações físicas”, diminuindo a mobilidade molecular das cadeias de polímero e organizando o sistema. Os sistemas **PVOH-CH₂CO₂HMIImCl** e **PVOH-CH₂CO₂HMIImNTf₂** (**Figura 35c**) apresentaram um aumento de T_{gDSC} mais significativo (~10 °C em comparação com PVOH puro) que é uma indicação da formação mais intensa das múltiplas ligações-H entre PVOH, sílica e LI-carboxílico.

A T_m aumentou ligeiramente (máximo 2 °C) para maioria dos sistemas PVOH-LI, enquanto diminuiu para o **PVOH-Sílica** (~2 °C) (**Figura 35d, Tabela 9**), também indicando a formação de múltiplas ligações-H para PVOH-LI. Em suma, os resultados de DSC mostram que os LI aplicados nesta quantidade trabalham como compatibilizantes sem exercer a função de plastificantes.

Tabela 9. Os perfis térmicos dos sistemas preparados com duas pós-secagens; pós-secagem 15 min à 120 °C e 1 h à 120 °C (sombreado) obtidos pelo DSC.

<i>Amostra</i>	T_{gDSC} [°C]	T_m [°C]	T_c [°C]	ΔH_m [J/g]	ΔH_c [J/g]	X_c [%]
PVOH	66,1	184,3	156,4	29,5	36,2	21
	73,4	186,3	163,1	28,6	29,4	21
PVOH-Sílica	74,0	181,8	143,5	23,6	24,0	18
	76,2	184,1	147,7	21,5	23,2	16
PVOH-C₄MIImCl	73,8	186,2	160,2	27,4	28,4	20
	73,8	186,5	154,3	21,2	28,5	16
PVOH-C₄MIImNTf₂	74,3	184,8	154,3	24,9	25,4	19
	74,1	185,8	150,3	18,9	28,0	14
PVOH-CH₂CO₂HMIImCl	75,3	183,4	150,7	23,4	25,2	17
	75,6	184,4	152,3	21,2	24,5	16
PVOH-CH₂CO₂HMIImNTf₂	75,2	184,5	153,3	23,5	25,9	17
	76,0	184,9	153,5	21,5	24,3	16
PVOH-C₇O₃MIImMeS	74,6	184,9	153,9	25,1	26,9	19
	73,8	186,2	151,8	27,5	26,2	20
PVOH-C₇O₃MIImNTf₂	74,2	185,2	155,2	25,5	25,8	19
	73,8	185,2	149,2	19,0	26,4	14

As medidas obtidas por TGA demonstram o importante papel dos híbridos de sílica-LI formados *in situ* na resistência térmica dos nanocompósitos. A **Figura 36** demonstra curvas representativas de TGA/DTG para amostras degradando sob atmosfera inerte e oxidativa. Em

geral todas amostras apresentaram dois ou três picos largos quando analisados sob nitrogênio (**Figura 36a e 36c**) ou sob ar (**Figura 36b e 36d**), respectivamente. Já que ambos PVOH e LI¹⁷ não degradam em nitrogênio, a degradação sob atmosfera oxidativa foi utilizada para determinar o teor de carga inorgânica nos nanocompósitos (**Tabela 10**; $3,0 \pm 0,4 \%$). O pequeno desvio padrão sugere que o próprio processo sintético induz a formação de sílica muito bem dispersa. A pós-secagem mais longa produziu amostras com maior resistência térmica em atmosfera inerte. Isto, mais provavelmente é devido ao menor teor de água fortemente absorvidas desde o início da análise. Esses sistemas foram examinados em mais detalhes e os resultados serão discutidos mais adiante. Todas as amostras PVOH-LI apresentaram maior $T_{50\%}$ (até 20 °C de aumento sob nitrogênio e 30 °C de aumento sob ar), onde os nanocompósitos **PVOH-CH₂CO₂HMIImCl**, **PVOH-CH₂CO₂HMIImNTf₂**, **PVOH-C₇O₃MImMeS** e **PVOH-C₄MImNTf₂** apresentaram melhor resistência térmica em todas as etapas de perda de massa avaliadas ($T_{5\%}$, $T_{10\%}$ e $T_{50\%}$ sob nitrogênio) (**Tabela 10**). A adição de qualquer um dos seis LI resultou em aumento da T_d de todos os nanocompósito em comparação com o PVOH puro.

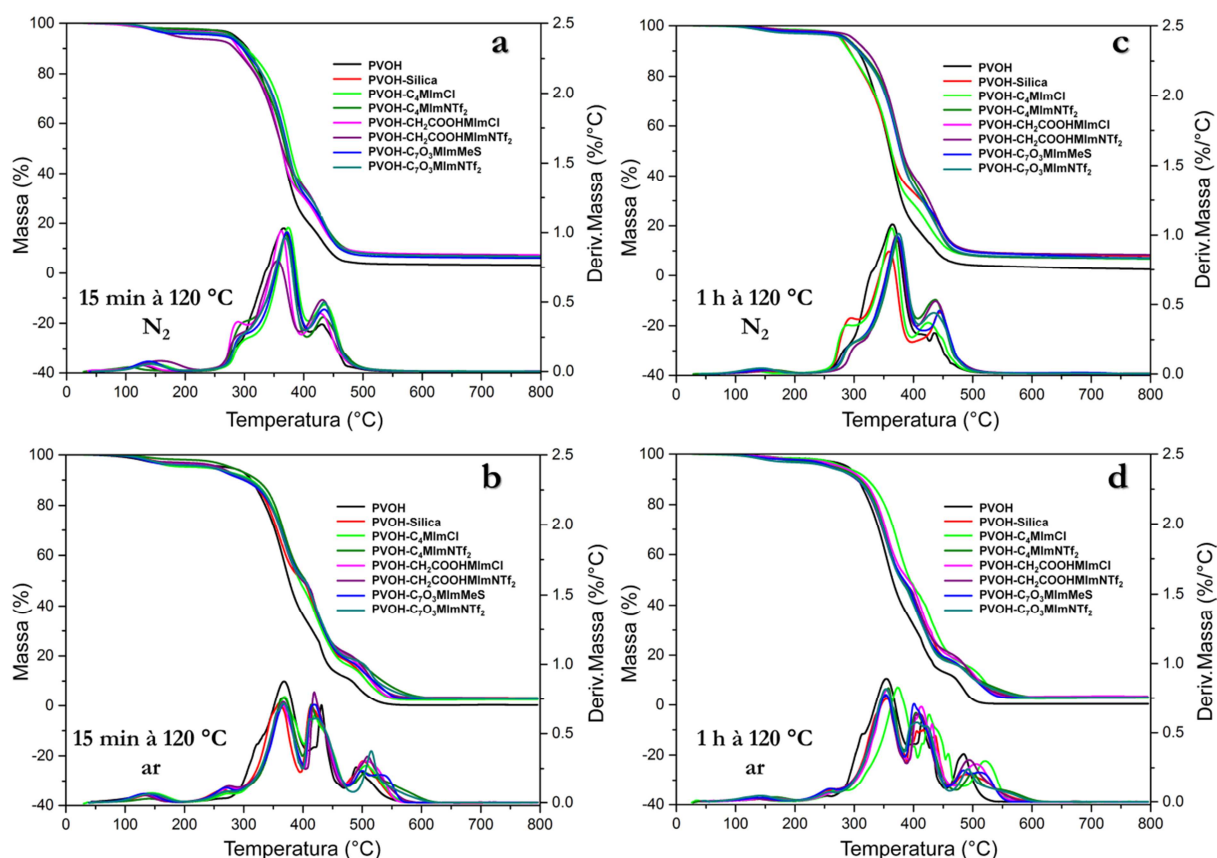


Figura 36. Curvas TGA/DTG das amostras submetidas duas pós-secagens (a,b) curta e (c,d) longa sob atmosfera (a,c) inerte ou (b,d) oxidativa.

A melhoria de T_d mais significativa ($\sim 10\text{ }^\circ\text{C}$) foi observada para sistemas com LI contendo um ânion mais termicamente estável $[\text{NTf}_2]$ com cadeia lateral alquil ou polar. No caso de degradação oxidativa, o máximo incremento de temperatura de degradação (T_{O_2}) foi observado para **PVOH- C_4MImCl** ($\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$) e pode ser relacionada com a formação de partículas de sílica menos ligadas, que mais facilmente migrariam para superfície e agiriam como camada de isolamento térmico.¹⁷⁹ As cinzas de TGA obtidas em atmosfera oxidativa à $800\text{ }^\circ\text{C}$ foram investigadas por SEM para avaliar a influência de LI na orientação da sílica formada *in situ*. Apesar de usado da matriz polimérica biodegradável, a avaliação do processo de calcinação dos nanocompósitos também pode indicar a sua reciclabilidade. Notou-se que a adição de qualquer um dos seis LI induziu formação de microestruturas ordenadas com morfologias diferentes. A **Figura 37** representa três estruturas mais contrastantes observadas. As cinzas do **PVOH-Sílica** (**Figura 37a**) exibiram uma superfície porosa, típica para sílica amorfa. O resíduo da **PVOH- $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{HMIImCl}$** apresentou morfologia semelhante às agulhas (**Figura 37b**), enquanto **PVOH- C_4MImCl** formou estrutura muito mais aglomerada (**Figura 37c**).

Tabela 10. Determinados valores de degradação térmica para dois processos de pós-secagem; 15 min à $120\text{ }^\circ\text{C}$ e 1 h à $120\text{ }^\circ\text{C}$ (sombreado).

<i>Amostra</i>	$T_{5\%}^a$ [$^\circ\text{C}$]	$T_{10\%}^a$ [$^\circ\text{C}$]	$T_{50\%}^a$ [$^\circ\text{C}$]	$T_{N_2}^b$ [$^\circ\text{C}$]	$T_{5\%}^c$ [$^\circ\text{C}$]	$T_{10\%}^c$ [$^\circ\text{C}$]	$T_{50\%}^c$ [$^\circ\text{C}$]	$T_{O_2}^d$ [$^\circ\text{C}$]	$Res.^e$ [%]	$Res.^f$ [%]
PVOH	285,7	306,4	360,6	363,9	288,8	306,7	364,9	352,8	0	2,5
	283,7	305,2	363,0	366,3	274,9	312,9	376,7	368,0	0	3,3
PVOH-Sílica	278,9	292,8	362,9	358,1	270,6	308,2	379,6	354,7	3,2	7,9
	183,5	283,8	364,2	355,3	249,3	305,0	400,0	359,6	3,2	7,2
PVOH-C_4MImCl	276,9	291,7	363,0	363,6	283,5	321,9	394,2	373,6	2,9	6,8
	270,1	303,6	378,0	374,2	233,6	313,1	394,4	369,1	2,5	6,1
PVOH-$\text{C}_4\text{MImNTf}_2$	288,0	310,4	381,6	374,6	256,6	310,6	382,2	357,4	3,1	7,0
	280,4	296,9	369,1	369,7	279,7	323,0	404,3	365,7	3,2	6,8
PVOH-$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{HMIImCl}$	298,6	320,7	381,5	371,5	276,9	313,8	391,6	355,1	3,4	8,4
	273,9	289,9	363,6	362,1	254,1	303,6	403,3	364,9	3,0	7,4
PVOH-$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{HMIImNTf}_2$	290,4	305,6	370,8	367,2	261,7	303,7	382,6	355,0	3,1	7,5
	276,3	301,1	368,4	365,3	259,8	303,6	399,3	366,6	3,2	7,3
PVOH-$\text{C}_7\text{O}_3\text{MImMeS}$	285,9	308,3	377,9	372,5	260,7	304,9	383,8	353,6	3,0	7,2
	262,5	296,7	373,0	371,7	246,3	300,3	403,3	368,2	3,0	6,2
PVOH-$\text{C}_7\text{O}_3\text{MImNTf}_2$	282,5	306,5	379,1	375,2	255,5	305,8	378,9	353,0	3,0	7,0
	276,8	300,9	371,6	369,0	247,7	309,0	403,7	366,9	3,0	6,9

^a a partir do TGA sob nitrogênio,

^b a temperatura máxima de degradação a partir de curva DTG sob nitrogênio,

^c a partir do TGA sob ar,

^d a temperatura máxima de degradação a partir de curva DTG sob ar,

^e a $800\text{ }^\circ\text{C}$ sob ar,

^f a $800\text{ }^\circ\text{C}$ sob nitrogênio.

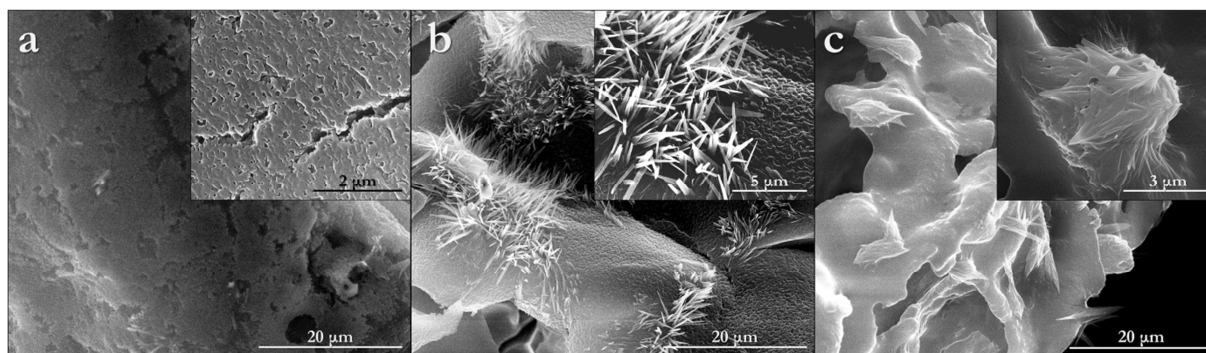


Figura 37. Imagens de SEM das microestruturas obtidas após de calcinação sob atmosfera oxidativa à 800 °C: (a) **PVOH-Sílica**; (b) **PVOH-CH₂CO₂HMIImCl**; e (c) **PVOH-C₄MIImCl**.

A primeira transformação de sílica vítrea de sílica amorfa em β -Cristobalita ocorre apenas na temperatura ~ 1000 °C. Assim, como as amostras aqui contidas foram tratadas termicamente apenas até 800 °C, os LI aplicados foram provavelmente responsáveis por catalisar/induzir o crescimento de cristalito. Este fenômeno foi exclusivo para amostras submetidas ao procedimento de pós-secagem. Quando o mesmo processo de calcinação foi aplicado para amostras sem pós-secagem, as espécies organizadas de sílica-carbono (**Figura 38**) não foram observadas (semelhante ao **PVOH-Sílica**, **Figura 37a**). O processo de pós-secagem parece causar uma organização reprodutível dos filmes devido ao aumento das pressões internas. Aparentemente, esta organização inicial causada pela diminuição do volume (perda de água), facilitou organização em temperaturas mais altas. Além disso, alterando o LI aplicado, é possível controlar a morfologia da microestrutura. Os produtos calcinados poderiam ser considerados como carga reciclada em síntese de novos materiais. No entanto, uma investigação mais detalhada é necessária para descobrir as estruturas de espécies formadas.

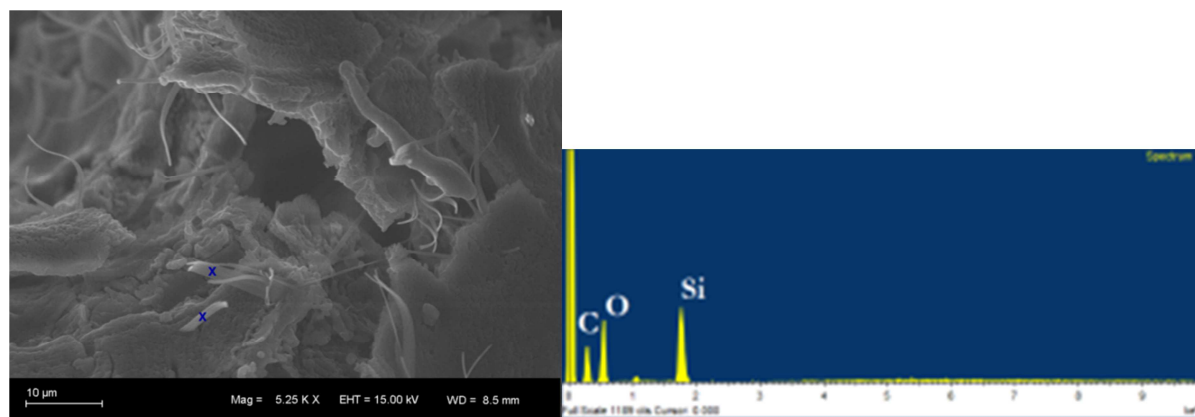


Figura 38. Imagem e espectro SEM/EDS da amostra **PVOH-CH₂CO₂HMIImCl** calcinada.

5.2.2 Morfologia e Organização Estrutural

Todos os filmes obtidos foram homogêneos e transparentes, sugerindo a ausência de grandes aglomerados e uma boa dispersão de sílica. A mesma tendência foi observada em imagens de TEM (**Figura 39**). No caso dos **PVOH-Sílica (Figura 39a)** e **PVOH-C₄MImCl (Figura 39b)** é difícil determinar o tamanho de partícula, uma vez que estes formam uma rede co-continua. Independentemente disso, é possível notar que o LI-alquil no **PVOH-C₄MImCl** favorece uma aglomeração de sílica, o que poderia ser atribuído a uma interação da cauda-cauda de LI-alquil. Por outro lado, o **PVOH-CH₂CO₂HMImCl (Figura 39c)** apresenta uma excelente dispersão de sílica, onde as partículas (2-4 nm) estão uniformemente distribuídas na matriz. O alto grau de compatibilidade de todos os componentes deste sistema, como após a hidrólise de TEOS praticamente todos os componentes são capazes de formar ligações-H, faz com que seja mais difícil de separar em domínios isolados até uma fase posterior de condensação, não permitindo uma coalescência em grandes domínios de sílica. Além disso, o carácter ácido do presente LI poderia promover um pH mais baixo do sistema e retardar o processo de condensação (mecanismo de *cluster-cluster*).^{17,113} Este efeito de LI como controladores de morfologia e de aglomeração de sílica já foi observada em diferentes nanocompósitos baseados em sílica formada *in situ*.^{48,113}

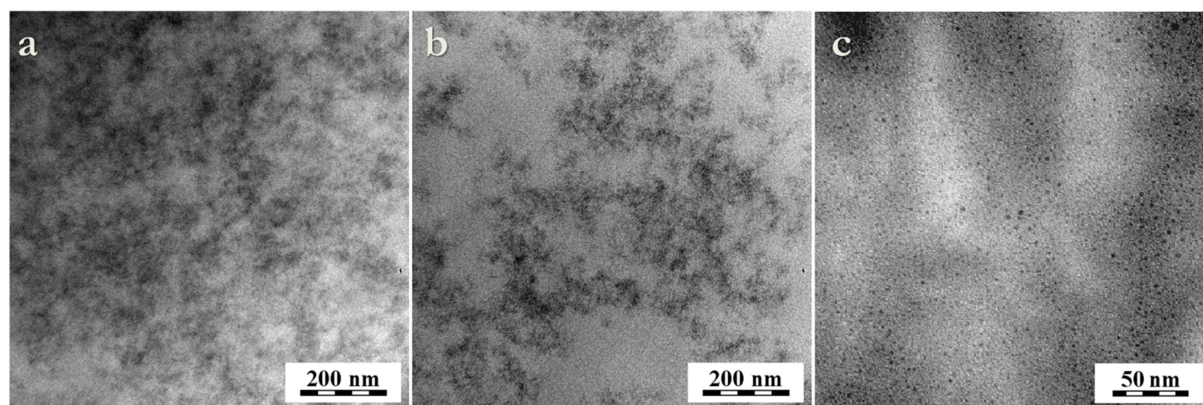


Figura 39. Imagens de TEM dos sistemas (a) **PVOH-Sílica**, (b) **PVOH-C₄MImCl** e (c) **PVOH-CH₂CO₂HMImCl**.

A organização estrutural dos filmes híbridos foi investigada por análise de SWAXS. Baseado na região do SAXS, o PVOH puro apresenta estrutura semicristalina onde os cristalitos lamelares são incorporados em uma fase continua amorfa, formando domínios esféricos. Com a adição de uma fase de siloxano o perfil de dispersão do PVOH puro mudou totalmente, confirmando a formação *in situ* de nanocarga (**Figura 40**). Os espectros de todos

os híbridos mostram a mesma característica de espalhamento (*knee feature*), que é atribuído à presença de partículas pequenas (provavelmente esféricas) e é uma estrutura hierárquica comum de agregado de fase siloxana que resulta nestas estruturas secundárias.¹⁸⁰ Os espectros dos nanocompósitos após subtração da constante de Porod demonstraram perfis e intensidades de espalhamento diferentes dependendo de LI aplicado. Foi possível de obter valores de inclinação nas regiões fractais lineares assim como vetores de espalhamento no ponto de transição de região Guinier para região fractal (q_G) e no ponto de transição de região Porod para região fractal (q_P) (**Tabela 11**).¹⁷²

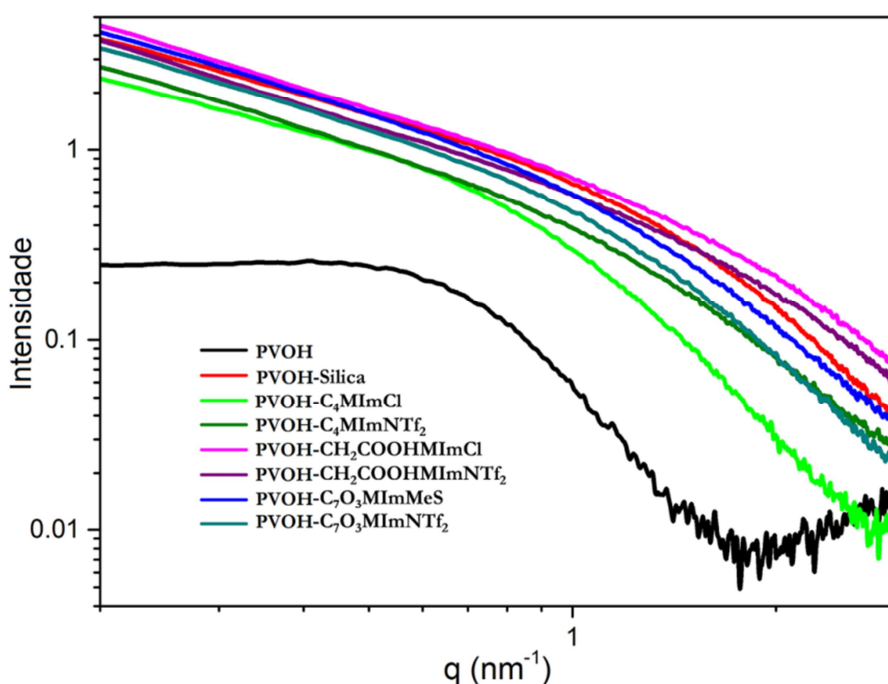


Figura 40. Região de SAXS de PVOH puro e dos nanocompósitos após subtração da constante de Porod.

As dimensões características médias de tanto período longo amorfo-cristalino em PVOH puro quanto partículas de sílica em híbridos (a período longo, δ) foram aproximadamente estimados a partir da **Equação 16**;

$$\delta = 2\pi/q_{\max} \quad \text{Equação 16.}$$

Período longo, onde q_{\max} é um modulo de vetor de espalhamento no máximo de gráfico q vs $q^2 I(q)$ (**Figura 41**).

Os nanocompósitos mostraram o q_{\max} e os valores de invariante ($INV = \int_{0.2}^{3.0} q^2 I(q) dq$) diferentes. O INV depende de contraste de densidade de elétrons entre domínios de siloxano e

Tabela 11. Propriedades de espalhamento obtidos da região do SAXS após pós-secagens ; 15 min à 120 °C e 1 h à 120 °C (sombreado).

<i>Amostra</i>	$(-G)^a$	q_G^b [nm ⁻¹]	q_P^c [nm ⁻¹]	q_{max}^d [nm ⁻¹]	δ [nm]	INV^g
PVOH	-	-	0,47	0,74	8,52 ^e	0,15
	-	-	-	0,80	7,85 ^e	0,06
PVOH-Sílica	1,0	0,23	0,77	1,34	4,67 ^f	1,49
	1,1	0,22	0,86	1,32	4,74 ^f	1,06
PVOH-C₄MImCl	1,0	0,22	0,55	0,80	7,89 ^f	0,50
	1,1	0,22	0,79	1,18	5,32 ^f	0,77
PVOH-C₄MImNTf₂	1,2	0,24	0,70	1,10	5,69 ^f	0,87
	1,2	0,23	0,80	1,31	4,80 ^f	1,09
PVOH-C₇O₃MImMeS	1,2	0,31	0,91	1,26	4,99 ^f	1,27
	1,2	0,26	0,77	1,11	5,66 ^f	0,74
PVOH-C₇O₃MImNTf₂	1,1	0,22	0,89	1,03	6,11 ^f	0,95
	1,2	0,30	0,80	1,08	5,82 ^f	1,19
PVOH-CH₂CO₂HMImCl	1,1	0,22	0,73	2,00	3,14 ^f	1,96
	1,2	-	0,97	1,86	3,38 ^f	0,47
PVOH-CH₂CO₂HMImNTf₂	1,1	-	0,60	1,88	3,34 ^f	1,61
	1,2	0,32	0,84	1,84	3,41 ^f	0,66

^a inclinação na região fractal;

^b valores de vetor de espalhando na transição de região Guinier a região fractal;

^c valores de vetor de espalhando na transição de região Porod a região fractal;

^d a intensidade máxima a partir de gráfico de q vs $q^2I(q)$;

^e a distância média entre os domínios cristalinos;

^f o tamanho médio de partícula primária;

^g áreas integradas ($\int_{0,2}^{3,0} q^2I(q) dq$).

do polímero circundante. Isso é uma estimativa da extensão de densificação da fase de espalhamento (principalmente partículas primárias), que depende da formulação de sistema híbrido (**Tabela 11**). Considerando o δ de apenas matriz PVOH pura, atribuído apenas à presença de domínios cristalinos lamelares, ligeiramente aumentou quando submetida a pós-secagem mais longa (**Figura 41a e 41b** curvas 1 e 1'). No caso dos híbridos, as partículas primárias de sílica foram estimadas a ter o tamanho médio na faixa de ~ 3-8 nm (**Tabela 11**). De acordo com a literatura,¹⁷² para as amostras com tamanho de partículas primárias de sílica maior (**PVOH-C₄MImCl** e **PVOH-C₄MImNTf₂**), a intensidade de espalhamento em região de baixo vetor de onda diminuiu, enquanto esta intensidade de espalhamento aumentou para as amostras com o tamanho das partículas primárias de sílica menor (**PVOH-CH₂CO₂HMImCl** e **PVOH-CH₂CO₂HMImNTf₂**) (**Figura 41**). Isto é provavelmente devido à agregação das partículas primárias de sílica em domínios maiores: quanto menores as partículas primárias maiores são os domínios agregados na escala de comprimento de onda maior (fora da faixa de espalhamento investigada).

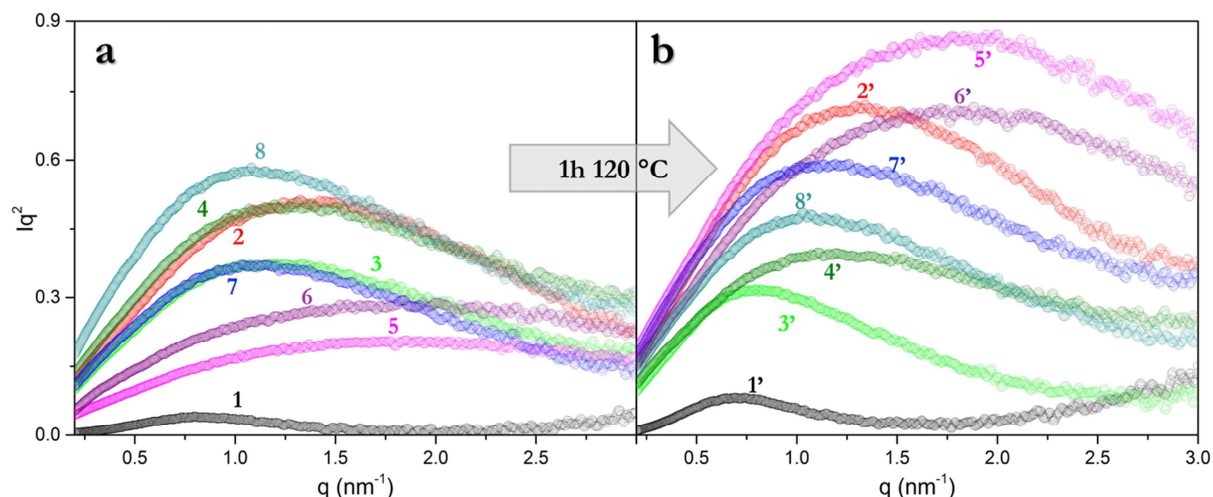


Figura 41. Gráficos q vs $q^2 I(q)$ representando transição de valores de q_{\max} com aumento de tempo da pós-secagem, após (a) 15 min à 120 °C ou (b) 1 h à 120 °C para sistemas PVOH (1), PVOH-Sílica (2), PVOH-C₄MImCl (3), PVOH-C₄MImNTf₂ (4), PVOH-CH₂CO₂HMImCl (5), PVOH-CH₂CO₂HMImNTf₂ (6), PVOH-C₇O₃MImMeS (7), PVOH-C₇O₃MImNTf₂ (8); curvas 1', 2', etc... correspondem às respectivas amostras com pós-secagem mais longa.

No entanto, as diferenças nas estruturas porosas de sílica e o arranjo espacial das nanopartículas podem também contribuir para a intensidade total de espalhamento e têm que ser tomadas em consideração. As investigações estruturais mais detalhadas foram realizadas apenas para as amostras submetidas à longa pós-secagem, e uma tendência interessante entre INV e T_c foi encontrada (**Figura 42**). No caso de **PVOH-Sílica**, pequeno tamanho de partícula primária ~ 5 nm (o valor elevado de INV) e interações polares muito fortes entre a sílica e o PVOH deslocaram significativamente a T_c para temperaturas mais baixas. Este comportamento foi “amenizado” pela adição dos LI ao sistema, deslocando a T_c para temperaturas mais elevadas, tal como mencionado na descrição de DSC (ver seção 5.2.1). Simultaneamente, o tipo de LI aplicado induziu a formação de partículas com tamanhos diferentes. Amostras modificadas com LI-carboxílico apresentaram o maior valor de INV (partículas mais densas e menores, ~ 3 nm) e os menores valores de T_c , em oposição aos modificados com LI-alquil que apresentaram o menor INV (partículas mais soltas e maiores, ~ 7 nm) e maior T_c (interação com o polímero negligenciável). As ligações-H mais eficazes entre PVOH-sílica-LI nas amostras com os LI-carboxílico, em relação aos LI-éter, causou a formação de partículas primárias menores. Assim, nanocompositos com LI-carboxílico apresentaram uma interface mais ampla entre matriz e a carga, devido à maior área de superfície, retardando o processo de cristalização.

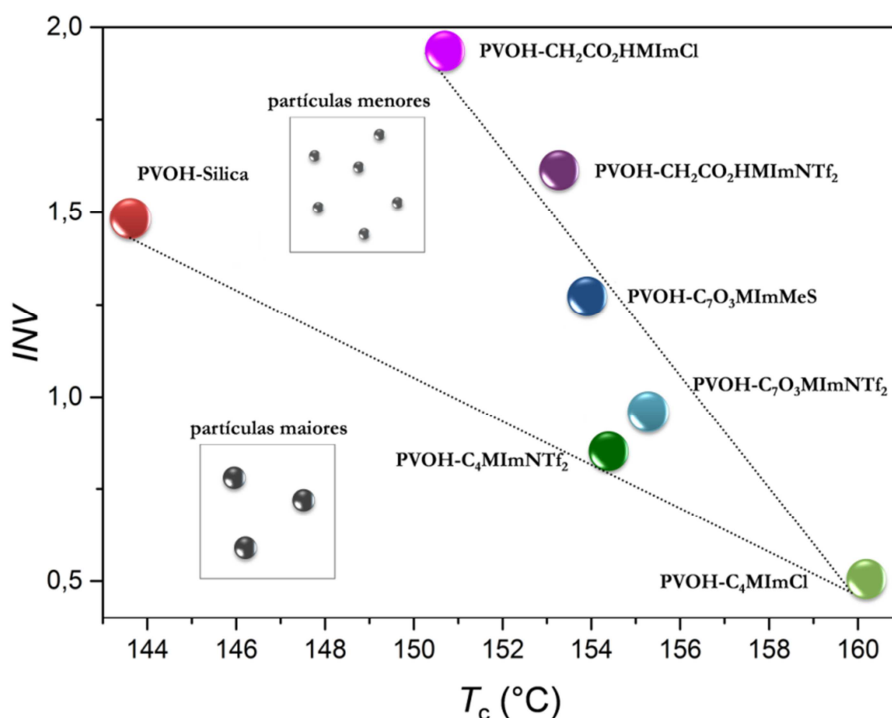


Figura 42. Correlação entre valores de invariantes ($INV = \int_{0.2}^{3.0} q^2 I(q) dq$) obtidos através de análises de SAXS e T_c obtido pelo DSC.

No caso de **PVOH-Sílica**, a cristalização ocorreu com o maior atraso (-10 °C) que nos sistemas com LI. Isto pode ser explicado pela existência de partículas primárias maiores (~2 vezes) que para **PVOH-CH₂CO₂HMIImCl**, o que reduziria as interações interfaciais ativas entre PVOH e sílica. Além disso, a presença de LI-alquil na superfície da sílica diminuiu a afinidade PVOH-sílica causando uma parcial separação de fases e permitindo a formação de centros de nucleação maiores. Como resultado, a cristalização ocorreu com mais facilidade a temperaturas mais elevadas.

A polaridade da combinação ânion-cátion também teve um papel importante na força das interações entre PVOH-sílica-LI. Notou-se que os LI polares (LI-carboxílico ou LI-éter) com ânions mais coordenativos ([Cl] ou [MeS]) aumentaram a força das interações PVOH-sílica-LI, em contraste ao menos coordenativo ânion [NTf₂]. Por outro lado, quando o LI-alquil foi aplicado junto com ânion [Cl] as interações PVOH-sílica-LI diminuíram, enquanto aumentaram para ânion [NTf₂]. Isto sugere mecanismos de interação de interface completamente diferentes quando se utiliza LI com cadeia lateral catiônica polar ou apolar, sendo que o LI-alquil produz interações hidrofóbicas entre caudas (**Figura 43a**), enquanto LI-carboxílico e LI-éter produzem interfaces principalmente com base em ligações-H (**Figura 43b e 43c**).¹¹³ Assim, alterando o tipo de LI foi possível controlar o tamanho de partícula primária, bem como a força das interações da interface.

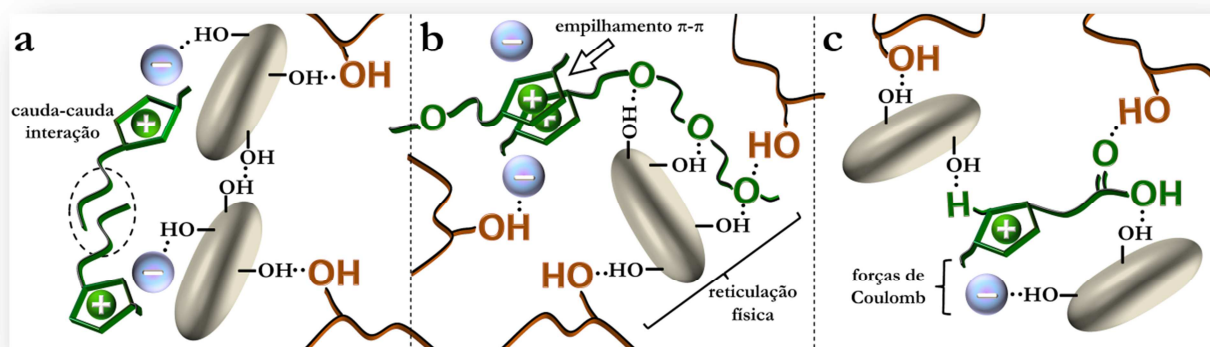


Figura 43. Representação de possíveis interações em sistemas híbridos entre PVOH, sílica e (a) LI-alquil, (b) LI-éter e (c) LI-carboxílico.

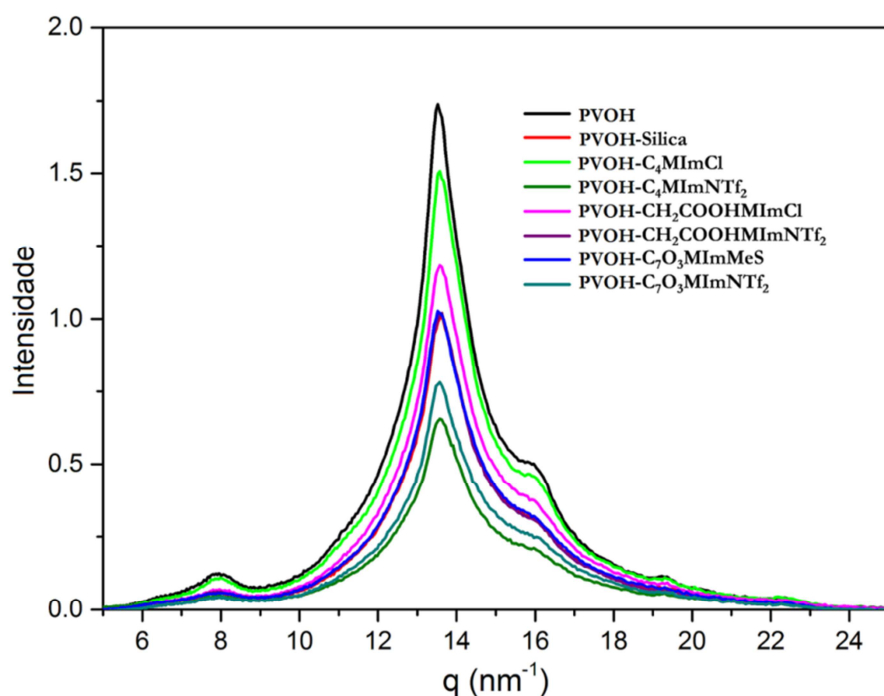


Figura 44. Região de WAXS de PVOH puro e dos nanocompósitos.

Com base no gráfico de WAXS (**Figura 44**), a cristalinidade do PVOH diminuiu quando a fase de siloxano está presente no sistema. Aparentemente, a intensidade dos picos cristalinos de todas as amostras modificadas diminuiu, entretanto a sobreposição de múltiplos picos no padrão de dispersão dificulta a quantificação precisa da redução de cristalinidade.¹⁸¹ Este comportamento é consistente com os resultados de DSC onde a X_c diminuiu significativamente para os sistemas híbridos que pode indicar a formação dos cristais mais espalhados e menos perfeitos causado por adição de nanocarga inorgânica no sistema.

5.2.3 Propriedades Mecânicas

As análises de DMA em modo torção oscilatória e os testes de tração foram realizadas para se observar o reforço de PVOH com aplicação de carga. Os valores dos módulos de armazenamento (E') e de tração (módulo de Young), bem como a T_{gDMA} , a rigidez e a resistência à tração estão listados na **Tabela 12**. A **Figura 45** apresenta os E' e as curvas de tan delta dos nanocompósitos. Todos os sistemas modificados apresentaram maior E' que o PVOH puro (**Figura 45a e 45b**). O PVOH-CH₂CO₂HMIImCl apresentou o maior aumento de E' , independente do tempo de pós-secagem (**Figura 45a e 45b** curvas 5 e 5').

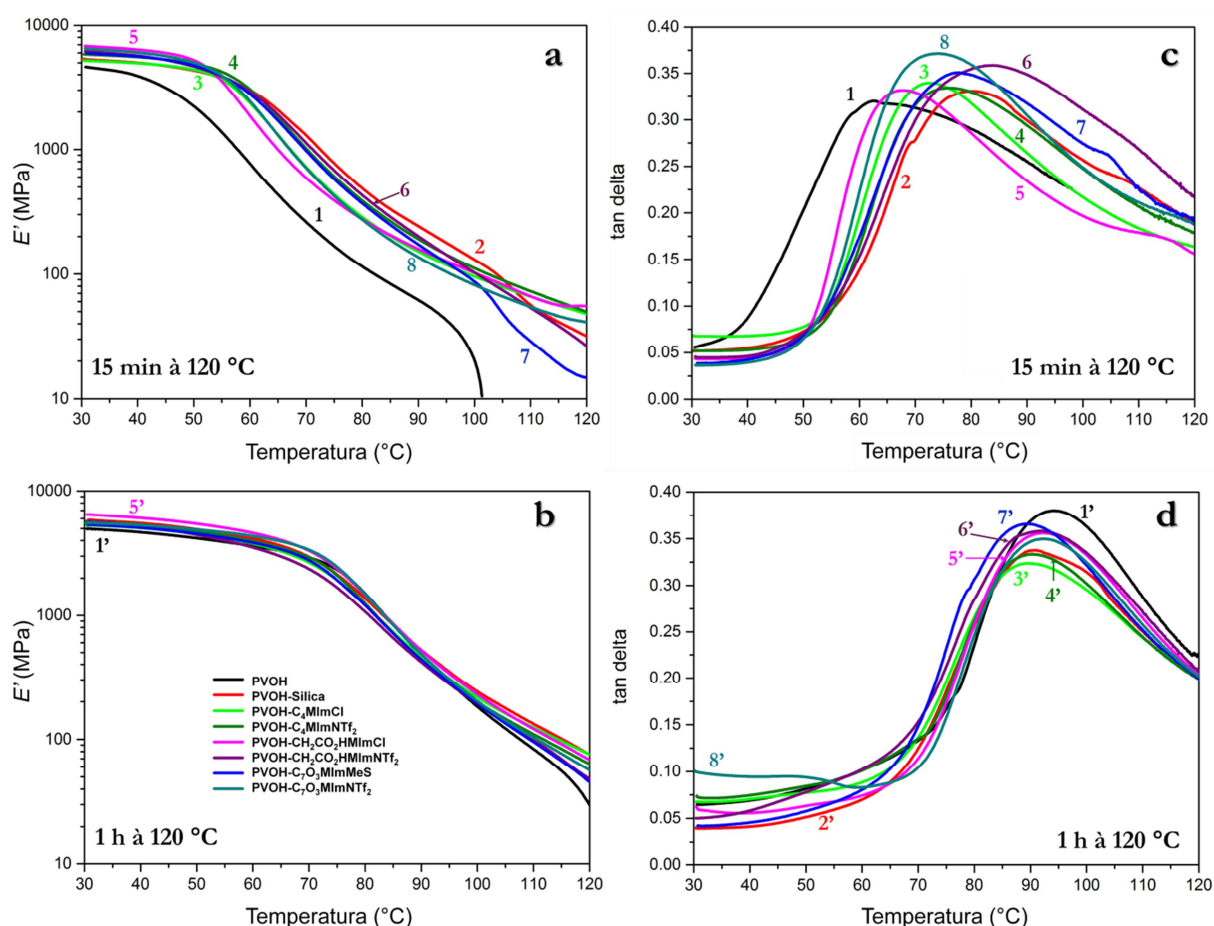


Figura 45. Curvas de E' (a) e tan delta (c) obtidas a partir de DMA em modo tração oscilatória de amostras após pós-secagem mais curta de PVOH (1), PVOH-Silica (2), PVOH-C₄MImCl (3), PVOH-C₄MImNTf₂ (4), PVOH-CH₂CO₂HMIImCl (5), PVOH-CH₂CO₂HMIImNTf₂ (6), PVOH-C₇O₃MImMeS (7), PVOH-C₇O₃MImNTf₂ (8). As curvas de E' (b) e tan delta (d) 1', 2' etc... correspondem às respectivas amostras com a pós-secagem mais longa.

Notou-se que pós-secagem mais longa causou um pequeno decréscimo nos valores de E' para a maioria das amostras modificadas com LI (exceto de **PVOH-C₇O₃MImNTf₂** onde o módulo foi reduzido por 1 GPa), enquanto a $T_{g\text{DMA}}$ aumentou consideravelmente em todos os casos (aumento de até 30 °C) quando comparado com pós-secagem mais curta. A mesma tendência de aumento da T_g foi observada em varreduras de DSC, entretanto, a mudança não foi tão dramática. Em comparação com PVOH puro (curva 1 ou 1'), a pós-secagem mais curta de amostras modificadas causou um aumento de $T_{g\text{DMA}}$ (até 22 °C) (**Figura 45c**), enquanto diminuiu ligeiramente para a pós-secagem mais longa (**Figura 45d**). A comparação dos resultados de T_g de DMA e de DSC indica a sensibilidade das amostras ao fenômeno induzido pela deformação, especialmente com a pós-secagem mais longa.

A rigidez foi medida em 3 temperaturas diferentes; R_{30} , R_{60} e R_{90} que correspondem aos valores de 30, 60 e 90 °C, respectivamente. A pós-secagem mais longa diminuiu R_{30} e elevou R_{60} e R_{90} em comparação com a pós-secagem mais curta. Isto sugere que as amostras com a pós-secagem mais curta reforçaram com um aumento da temperatura durante a medida, enquanto as amostras com a pós-secagem mais longa poderiam ter sido parcialmente degradadas.

Tabela 12. Sumário de propriedades dinâmico-mecânicas para os sistemas com pós-secagem: (i) 15 min à 120 °C ou (ii) 1 h à 120 °C (sombreado).

<i>Amostra</i>	E'^a [GPa]	$T_{g\text{DMA}}^b$ [°C]	R_{30}^c [kN/m]	R_{60}^d [kN/m]	R_{90}^e [kN/m]
PVOH	5,0	94,1	179,0	130,3	17,2
	4,6	62,4	225,1	37,8	3,0
PVOH-Sílica	5,9	90,9	166,9	118,6	14,9
	5,4	79,9	189,1	105,7	8,5
PVOH-C₄MImCl	5,3	88,7	308,7	219,2	26,7
	5,2	72,5	522,9	237,7	15,2
PVOH-C₄MImNTf₂	5,7	90,4	270,2	186,6	20,6
	5,8	76,1	283,8	148,0	9,3
PVOH-C₇O₃MImMeS	5,3	89,1	147,0	107,0	12,3
	5,9	77,8	223,7	104,9	6,5
PVOH-C₇O₃MImNTf₂	5,5	92,5	257,8	202,6	22,7
	6,5	73,9	310,6	116,8	6,5
PVOH-CH₂CO₂HMImCl	6,4	92,4	282,7	203,4	23,0
	6,8	67,6	471,1	128,5	10,9
PVOH-CH₂CO₂HMImNTf₂	5,7	91,6	165,6	101,9	12,1
	6,2	83,9	201,8	95,1	6,5

^a o módulo de armazenamento a 30 °C obtido a partir de DMA,

^b o pico máximo de tan delta,

^{c,d,e} rigidez a 30, 60 or 90 °C respectivamente.

Uma vez que as performances de DMA para nanocompósitos submetidos a pós-secagem mais curta foram superiores, os ensaios de tração foram realizados apenas para estas amostras. Além disso, a pós-secagem mais longa causou formação dos corpos-de-prova frágeis para a utilização nos ensaios dependentes de tenacidade. Os resultados de ensaios de tração estão presentes na **Tabela 13** e as curvas representativas de tensão-deformação são apresentadas na **Figura 46**. O aumento de módulo de Young para amostras modificadas com LI-polar também indica uma interação mais forte de PVOH-nanocarga (**Tabela 13**). Ao mesmo tempo, o aumento da interface nanocarga-matriz resultou na redução da mobilidade de cadeias poliméricas e diminuição da resistência à tração, quando comparado com matriz PVOH pura. Sistemas que contêm os ânions mais hidrofóbicos [NTf₂] apresentaram maior alongação, indicando lubrificação da interface (**Figura 46** curvas 4, 6 e 8). A tenacidade, calculada a partir da área sob a curva de tensão-deformação, aumentou para todas as amostras modificadas, especialmente para aquelas com o ânion [NTf₂]. Corroborando com resultados anteriores,^{48,113} os sistemas com LI e cátions imidazólicos funcionalizados com grupos polares, especialmente LI-carboxílico, mostraram o melhor equilíbrio entre resistência e rigidez. O desempenho mecânico sugere maior organização de cadeias de PVOH, uma boa dispersão dos domínios de sílica-LI e forte interação interfacial devido às múltiplas ligações-H.

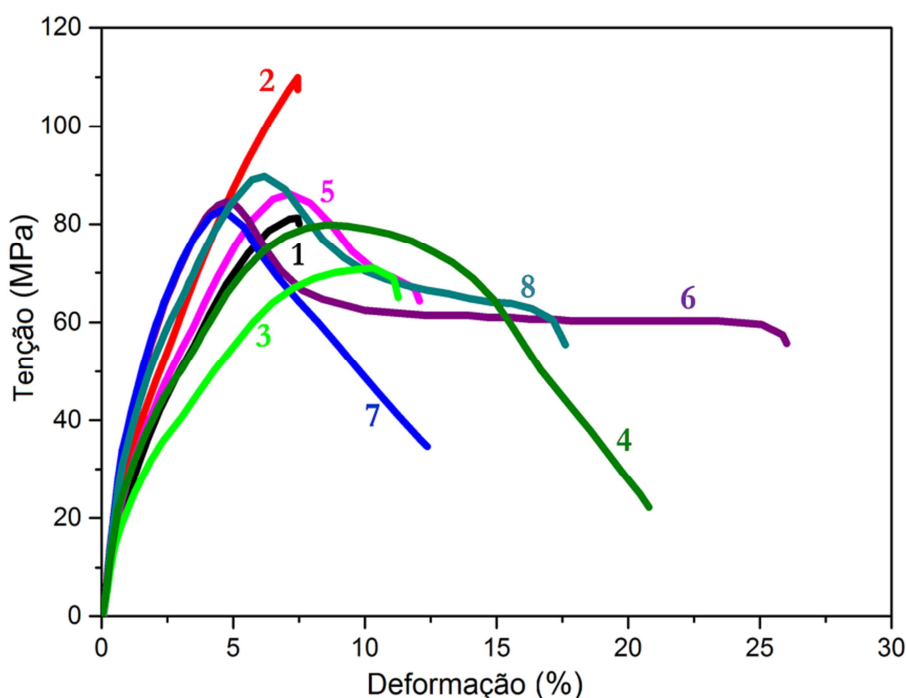


Figura 46. As curvas de tensão-deformação das amostras submetidas a pós-secagem mais curta, PVOH (1), PVOH-Sílica (2), PVOH-C₄MImCl (3), PVOH-C₄MImNTf₂ (4), PVOH-CH₂CO₂HMIImCl (5), PVOH-CH₂CO₂HMIImNTf₂ (6), PVOH-C₇O₃MImMeS (7), PVOH-C₇O₃MImNTf₂ (8).

Tabela 13. Sumário de propriedades mecânicas para os sistemas com pós-secagem de 15 min à 120 °C.

<i>Amostra</i>	<i>Módulo Young^a</i> [GPa]	<i>Resistência à tração</i> [MPa]	<i>Tenacidade</i> [J/m ³]
PVOH	4,0±0,2	87 ±11	405
PVOH-Sílica	3,5±0,2	72 ±12	504
PVOH-C₄MIImCl	3,3±0,5	74 ±8	590
PVOH-C₄MIImNTf₂	3,7±0,2	79 ±4.5	1212
PVOH-C₇O₃MIImMeS	4,7±0,3	83 ±7	716
PVOH-C₇O₃MIImNTf₂	4,1±0,3	88 ±6	1176
PVOH-CH₂CO₂HMIImCl	4,1±0,1	82 ±4	777
PVOH-CH₂CO₂HMIImNTf₂	4,6±0,1	82±2	1614

^a módulo de tração a 25 °C.

5.2.4 Propriedades de Barreira ao Vapor d'água

A propriedade de barreira ao vapor d'água é a taxa de tempo de transmissão de vapor d'água através de uma unidade de área de material plano em condições de temperatura e humidade especificadas.¹⁴⁷ As propriedades de barreira ao vapor d'água foram medidas através de ensaio de permeabilidade de vapor d'água. O PVOH utilizado neste estudo apresenta muito boas propriedades de barreira ao oxigénio, mas é particularmente sensível à água, assim, uma redução de permeabilidade à água é altamente desejável. Com base em possíveis aplicações, as propriedades de barreira foram testados somente para as amostras submetidas a pós-secagem mais curta, que demonstraram melhores resultados mecânicos. Todos os híbridos apresentaram menor perfil de permeação que o PVOH puro (**Figura 47**). Desde que tanto o SWAXS e DSC confirmaram que a cristalinidade dos sistemas híbridos diminuiu, a redução observada na permeação pode ser atribuído à presença da sílica e/ou LI. As propriedades de barreira originais podem ser significativamente perturbadas pela adição de carga não dispersa. Os resultados obtidos indicam uma excelente dispersão de sílica em todas as amostras modificadas, confirmando os resultados obtidos por TEM (**Figura 39**). Os híbridos **PVOH-CH₂CO₂HMIImCl** e **PVOH-CH₂CO₂HMIImNTf₂** apresentaram uma diminuição ainda mais significativa na permeação (~50%), indicando que o LI-carboxílico

permite a dispersão de sílica mais eficiente e formação de reticulações físicas mais estáveis, diminuindo a mobilidade das cadeias poliméricas e criando caminhos mais tortuosos para a difusão d'água. Esta melhoria foi obtida apesar de possível sorção d'água pelas moléculas de LI, como já demonstrado na literatura mesmo para LI mais hidrofóbicos.^{37,182}

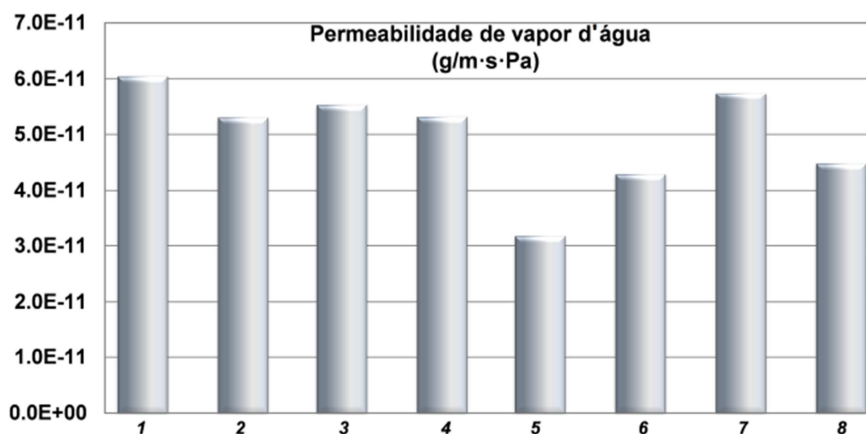


Figura 47. Permeabilidade de vapor d'água para PVOH (1), PVOH-Sílica (2), PVOH-C₄MimCl (3), PVOH-C₄MimNTf₂ (4), PVOH-CH₂CO₂HMimCl (5), PVOH-CH₂CO₂HMimNTf₂ (6), PVOH-C₇O₃MimMeS (7), PVOH-C₇O₃MimNTf₂ (8).

Os resultados obtidos, em termos de redução de permeabilidade, são especialmente interessantes uma vez que são mais elevados que os obtidos para os filmes de PVOH com nanocristais de celulose isolados a partir de pseudocaules de banana (28%)¹⁸³ ou com o micro e nanocelulose reticulados com poli(2-hidróxi-etil-metacrilato)-poliHEMA (23%).¹⁸⁴ Esta diminuição nos valores de percentagem também foi reportada Aloui *et al.*¹⁸⁵ e por Spoljaric *et al.*¹⁸⁶ No entanto, a queda na permeabilidade está relacionada às amostras de PVOH com quantidades de carga muito maiores que a utilizada neste trabalho; 10% em massa de haloisite e nanocelulose e 50% em massa de celulose nanofibrilada comercial, respectivamente. Maior redução da permeabilidade (~65%) foi obtida apenas com 5% em massa de celulose quaternizada.¹⁸⁷ Neste caso, apesar do aumento das propriedades de barreira, o filme produzido não era transparente e uma redução significativa de alongamento na ruptura (84%) foi observada. Neste trabalho, os resultados revelam, principalmente para a amostra **PVOH-CH₂CO₂HMimCl**, uma redução da permeabilidade de 50% e um aumento simultâneo (~60%) de alongamento na ruptura. Com base nisso, o material desenvolvido pode ser considerado um excelente material para aplicações em multicamadas e um potencial material utilizado em camada única, apresentando aumento nas propriedades de barreira d'água, bem

como boas propriedades mecânicas, ultrapassando as desvantagens relacionadas à utilização de materiais à base de PVOH.

5.2.5 Molhabilidade da Superfície

As interações intermoleculares entre superfícies de materiais e água foram estudadas pelo método de ângulo de contato. A **Figura 48** mostra diferenças na forma de gotas d'água quando depositada sobre superfícies de PVOH puro (**Figura 48a**) ou **PVOH-CH₂CO₂HMIImCl** (**Figura 48b**). Ângulos de contato $91^\circ \pm 2,9$ e $55,2^\circ \pm 2,4$ foram obtidos para PVOH e **PVOH-CH₂CO₂HMIImCl**, respectivamente. A diferença de $\sim 36^\circ$ indica claramente maior molhabilidade da superfície para este nanocompósito. O aumento da adesão a água pode ser conectado diretamente com o número de interações disponíveis (ligações-H) no híbrido sílica/CH₂CO₂HMIImCl. O relativamente pequeno desvio padrão, comparável com o obtido para o polímero puro, também indica uma boa dispersão de carga e homogeneidade do filme. O mesmo sistema também apresentou uma forte interação com a matriz de polímero, confirmada por resultados de SAXS, termomecânicas e de barreira, mais uma vez enfatizando a elevada capacidade de H-ligação múltiplas. Além disso, a capacidade de molhabilidade da superfície é uma característica importante para avaliar a aderência do biofilme de fungos na superfície do polímero. Uma molhabilidade maior está diretamente relacionada a uma melhor capacidade anti-bioincrustação onde uma camada d'água fortemente ligada dificulta a adsorção superficial de fungos e bactérias.¹⁸⁸ O ângulo de contato menor indica este sistema como material potencial para as embalagens de alimentos ou dispositivos médicos.

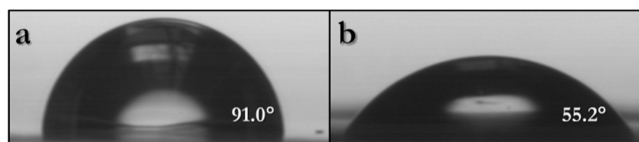


Figura 48. Medidas de ângulo de contato para (a) PVOH e (b) **PVOH-CH₂CO₂HMIImCl**.

5.2.6 Biocompatibilidade

A toxicidade dos agentes reticulantes¹⁸⁴ e das cargas¹⁸⁹ é uma questão importante quando um novo material tem sua aplicação na área de alimentos ou na médica. Assim, foi realizada a avaliação da citotoxicidade dos nanocompósitos. A função metabólica das células

(L929, fibroblastos humanos) e a avaliação da proliferação foram utilizadas como métodos quantitativos para determinar a biocompatibilidade (falta de citotoxicidade) dos nanocompósitos. Os resultados obtidos após 24 e 48 horas de exposição das células aos nanocompósitos são mostrados na **Figura 49**. Foi observada a tendência geral de aumento da resposta de células com tempos de exposição para o controle (*CTR*) e para os materiais testados. Isto indicou que as células L929 foram capazes de expressar aumento da atividade metabólica através do aumento da densidade de população ou da função celular.

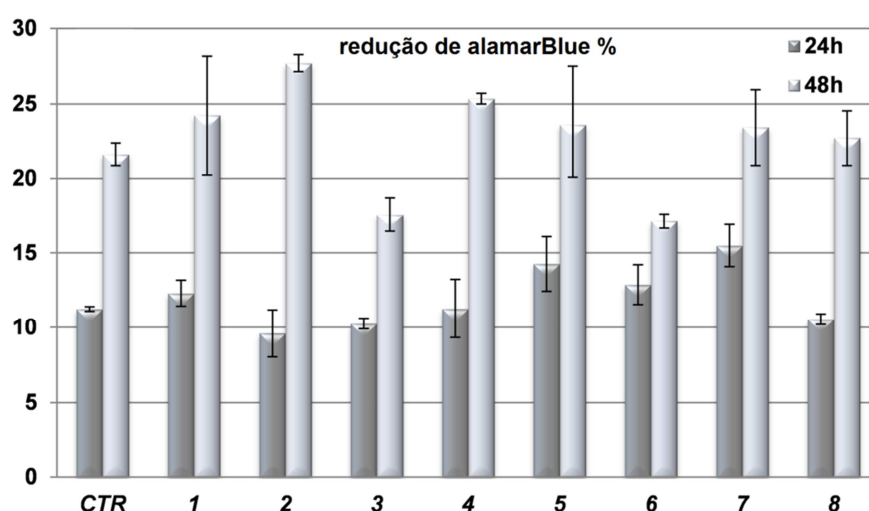


Figura 49. Teste alamarBlue® da proliferação das células L929 para PVOH (1), **PVOH-Sílica** (2), **PVOH-C₄MImCl** (3), **PVOH-C₄MImNTf₂** (4), **PVOH-CH₂CO₂HMImCl** (5), **PVOH-CH₂CO₂HMImNTf₂** (6), **PVOH-C₇O₃MImMeS** (7), **PVOH-C₇O₃MImNTf₂** (8) e controle (*CTR*).

PVOH puro (1) demonstrou ser um material biocompatível independente do tempo de exposição, quando comparado com a *CTR*. O mesmo comportamento foi observado para a **PVOH-CH₂CO₂HMImCl** (5) e **PVOH-C₇O₃MImMeS** (7), que apresentaram maiores crescimentos celulares (em 24 e 48 h). Isto indica a formação de condições favoráveis para o crescimento celular, provavelmente devido à elevada hidrofilicidade destes materiais. Os sistemas de **PVOH-Sílica** (2), **PVOH-C₄MImNTf₂** (4) e **PVOH-C₇O₃MImNTf₂** (8) demonstraram melhores resultados após 48 h de incubação, sugerindo crescimento celular mais lento. Uma forte interação PVOH-sílica e/ou caráter mais hidrofóbico do ânion [NTf₂] poderiam retardá-lo. Os resultados para **PVOH-C₄MImCl** (com cátion hidrofóbico, 3) e **PVOH-CH₂CO₂HMImNTf₂** (com ânion hidrofóbico, 6) indicam a formação de ambiente mais “hostil” para as células, entretanto não foi observada uma grave resposta inflamatória em qualquer dos casos demonstrados e todas as amostras testadas podem ser consideradas como biocompatíveis.

5.3 NANOCÓMPOSITOS DE PEAD COM NANOCARGAS DE SÍLICA-LÍQUIDO IÔNICO

Nesta seção os LI foram utilizados como aditivos na formação de nanocompósitos de PEAD através do processamento em câmara de mistura. Visando a melhoria da dispersão das nanocargas no PEAD e consequente reforço nas propriedades termomecânicas, os LI escolhidos possuíam pelo menos uma das partes iônicas apolares (**Figura 50**).

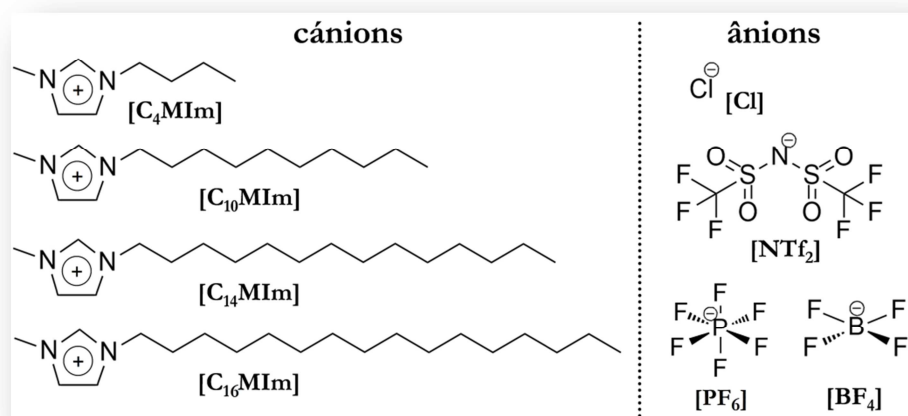


Figura 50. Cátions e ânions dos LI utilizados na formação de nanocompósitos de PEAD.

O [C₁₀MIm][BF₄] foi utilizado para modificar o siloxano apenas hidrolisado (**Figura 51a**) e a sílica precipitada sem solvente (**Figura 51b**). Sete LI diferentes foram utilizados para modificar sílica xerogel (**Figura 51c**); [C₄MIm][NTf₂], [C₁₄MIm][NTf₂], [C₁₀MIm][Cl], [C₁₆MIm][Cl], [C₁₀MIm][BF₄], [C₁₆MIm][BF₄] e [C₁₆MIm][PF₆] (**Figura 50**). Os sistemas foram subsequentemente aplicados como carga (3 % em massa) na formação de nanocompósitos de PEAD em câmara de mistura. As amostras foram abreviadas, por exemplo, PEAD-C₁₀MImBF₄ sol, PEAD-C₁₀MImBF₄ ppt ou PEAD-C₁₀MImBF₄, para sistema com sol, sílica precipitada e sílica xerogel, respectivamente. Para comparar, três LI: [C₁₆MIm][Cl], [C₁₀MIm][BF₄] e [C₁₆MIm][BF₄], foram aplicados com sílica xerogel não modificada diretamente na câmara de mistura (por exemplo, PEAD-xerogel-[C₁₀MIm][BF₄], **Figura 51d**). A amostra somente com sílica xerogel não modificada também foi preparada nas mesmas condições (PEAD-xerogel).

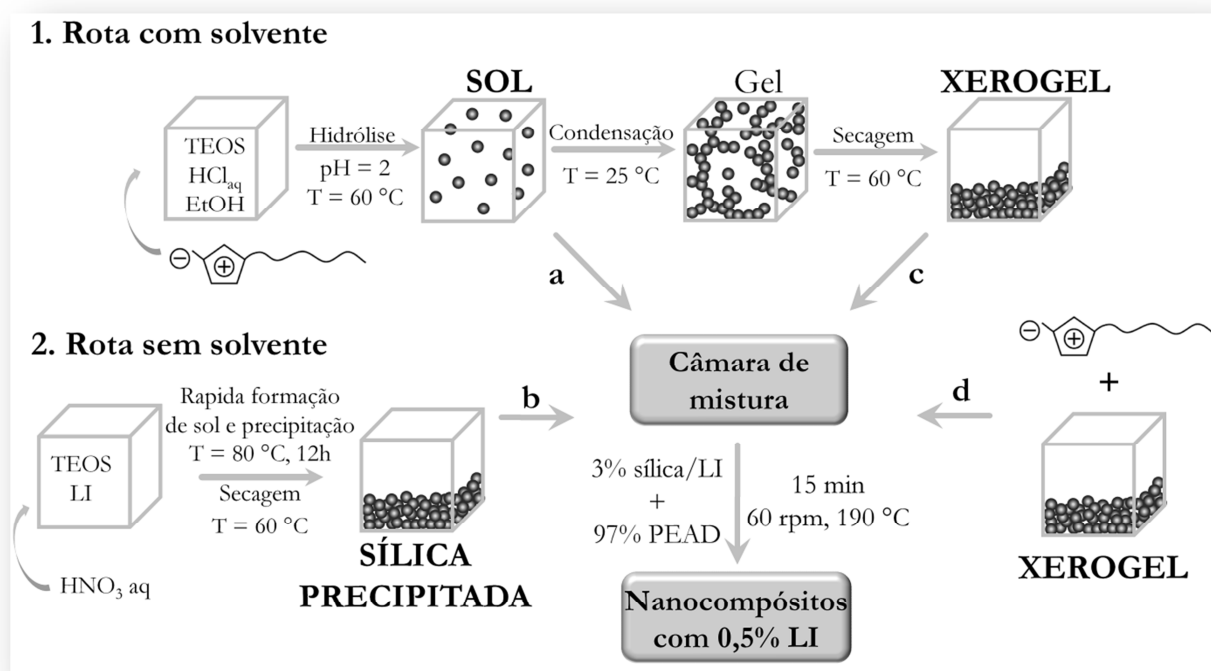


Figura 51. Esquema dos processos de formação de nanocompósitos de PEAD (a) via mistura reativa com sílica pre-hidrolisada modificada *in situ* (sol) (b) com sílica precipitada modificada *in situ* sem solvente (ppt) (c) com sílica xerogel modificada *in situ* e (d) sílica xerogel não modificada aplicada separadamente na câmara de mistura com LI puro (*ex situ*).

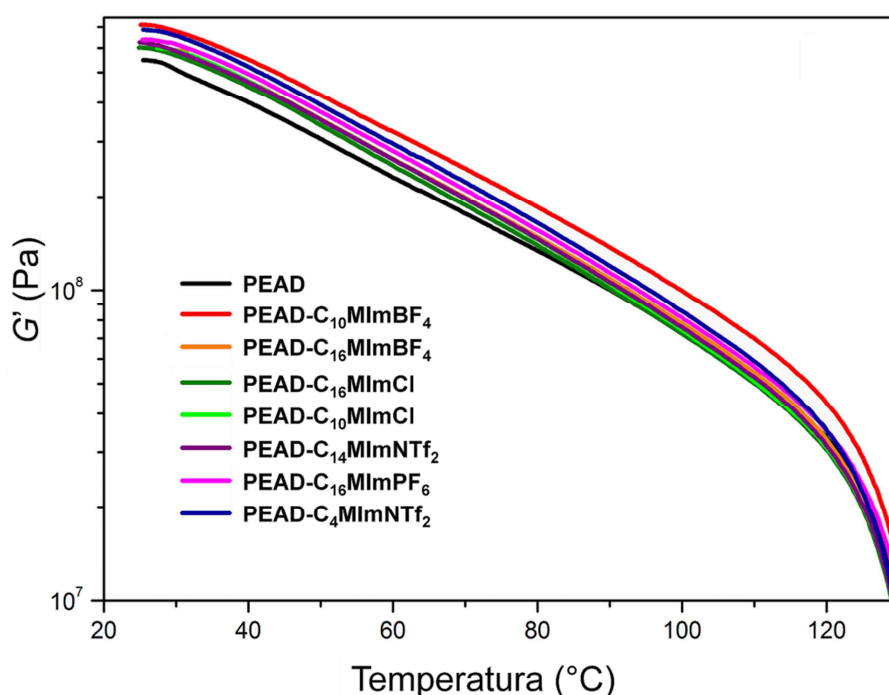
5.3.1 Propriedades Dinâmico-Mecânicas

As propriedades dinâmico-mecânicas foram avaliadas por DMA em modo de torção oscilatória para amostras retangulares, injetadas. Dados presentes na literatura, demonstram um decrescimento (~ 100 MPa) do módulo de armazenamento (G') do PEAD quando sílica não modificada foi aplicada (AEROSIL 200).¹⁹⁰ Neste trabalho, a adição da sílica xerogel não modificada, produzida via método sol-gel aumenta ligeiramente o G' (~ 40 MPa) em comparação com o PEAD puro. Isso confirma as observações feitas por nosso grupo, em outras matrizes poliméricas como resina epoxidica e iPP, que o uso da síntese sol-gel em meio ácido (mecanismo *cluster-cluster*) é o mais adequado para a formação de nanocargas para preparação de nanocompósitos.^{48-50,113,116} A aplicação de qualquer um dos LI utilizados no estágio inicial da formação da sílica aumentou significativamente o G' , em comparação com PEAD puro ou PEAD-xerogel (Tabela 14, Figura 52). O G' dos nanocompósitos aumenta na seguinte ordem: PEAD-xerogel < PEAD-C₁₀MImCl < PEAD-C₁₆MImCl < PEAD-C₁₆MImBF₄ < PEAD-C₁₄MImNTf₂ < PEAD-C₁₆MImPF₆ < PEAD-C₄MImNTf₂ < PEAD-C₁₀MImBF₄.

Tabela 14. Módulo de armazenamento obtido por DMA para nanocompósitos de PEAD.

<i>Sistema</i>	G'^a [MPa]	<i>Sistema</i>	G'^a [MPa]
PEAD	495	PEAD-C ₁₀ MImBF ₄	712
PEAD-xerogel	537	PEAD-C ₄ MImNTf ₂	687
PEAD-xerogel-[C ₁₀ MIm][BF ₄]	449	PEAD-C ₁₆ MImPF ₆	638
PEAD-xerogel-[C ₁₆ MIm][BF ₄]	536	PEAD-C ₁₄ MImNTf ₂	625
PEAD-xerogel-[C ₁₆ MIm][Cl]	464	PEAD-C ₁₆ MImBF ₄	615
PEAD-C ₁₀ MImBF ₄ sol	701	PEAD-C ₁₆ MImCl	602
PEAD-C ₁₀ MImBF ₄ ppt	690	PEAD-C ₁₀ MImCl	600

^a o módulo de armazenamento a 25 °C obtido a partir de DMA em modo torção.

**Figura 52.** Testes de DMA em modo torção para PEAD puro e seus nanocompósitos com LI aplicados na formação de sílica xerogel.

Os nanocompósitos contendo ânion [Cl] demonstraram os piores resultados entre as amostras com LI aplicados no processo sol-gel. Isso, provavelmente, aconteceu devido à maior polaridade e, conseqüentemente, maior incompatibilidade desses LI com a matriz polimérica, apesar dos cátions apresentarem uma longa cadeia lateral alifática. Os sistemas com ânions menos coordenantes que ânion [Cl]; **PEAD-C₁₀MImBF₄** e **PEAD-C₄MImNTf₂**; tiveram o maior aumento do G' (~ 200 MPa). Isto não aconteceu com a aplicação de alguns dos LI com sílica xerogel pré-formada diretamente na câmara de mistura (**Figura 53**, **Tabela 14**). A adição dos mesmos LI (sistemas **PEAD-xerogel-[C₁₀MIm][BF₄]** e **PEAD-xerogel-[C₁₆MIm][Cl]**) diminui o módulo em comparação ao PEAD puro, ou seja, a aplicação *ex situ* destes LI desequilibra o sistema e produz os piores nanocompósitos obtidos. O G' de **PEAD-**

xerogel-[C₁₆MIm][BF₄] era o mesmo que **PEAD-xerogel**, demonstrando uma ação ineficiente do LI aplicado nestas condições. Estes resultados demonstram a importância de aplicação dos LI na formação da sílica.

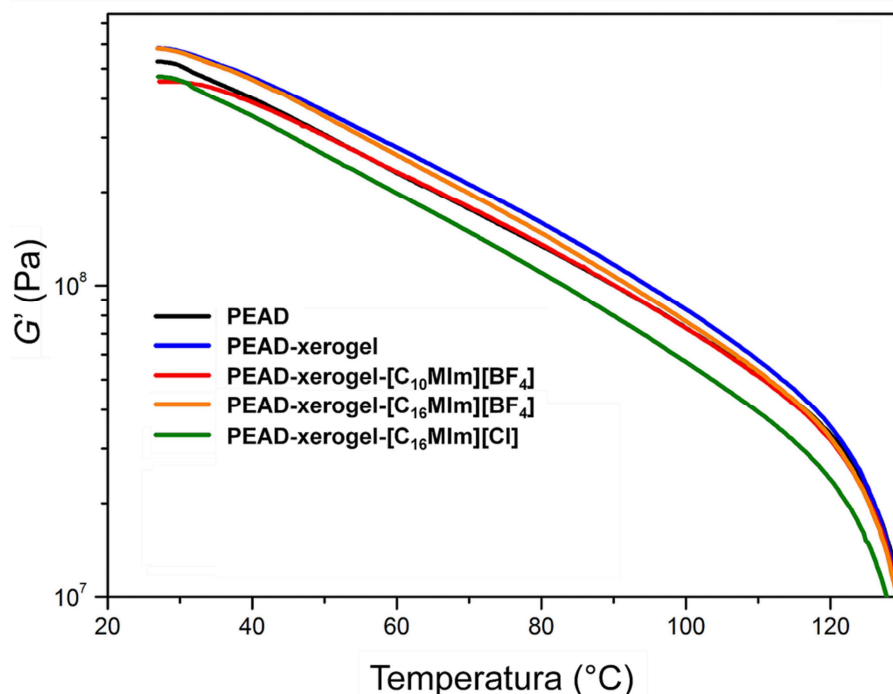


Figura 53. Testes de DMA em modo torção para PEAD puro e seus nanocompósitos com LI aplicados diretamente na câmara de mistura com sílica xerogel não modificada.

No caso de sistemas com [C₁₀MIm][BF₄] foi feita uma comparação mais completa entre métodos de aplicação (**Figura 54**). Além dos sistemas **PEAD-xerogel-[C₁₀MIm][BF₄]** e **PEAD-C₁₀MImBF₄**, foram medidos dois sistemas: (i) sílica precipitada (**PEAD-C₁₀MImBF₄ ppt**) e (ii) onde a sílica é adicionada na câmara de mistura como sol apenas hidrolisado (**PEAD-C₁₀MImBF₄ sol**). Os resultados de G' deses nanocompósitos foram comparáveis (~ 700 MPa) com os obtidos para **PEAD-C₁₀MImBF₄**. No caso da mistura reativa, ou seja, formação da sílica durante o processamento (**PEAD-C₁₀MImBF₄ sol**) o tempo de processamento foi suficiente para formar e compatibilizar nanocarga e matriz em uma etapa. Chrissafis *et al.* utilizou sílica hidrofóbica AEROSIL R974 (tratada com dimetildiclorossilano) com 12 nm e $S_{BET} = \sim 200$ para formação do nanocompósitos de PEAD em câmara de mistura com 2,5 % de nanocarga.¹⁹⁰ Na mesma faixa de temperatura, o aumento de G' neste trabalho foi semelhante ao observado para esta sílica hidrofóbica.

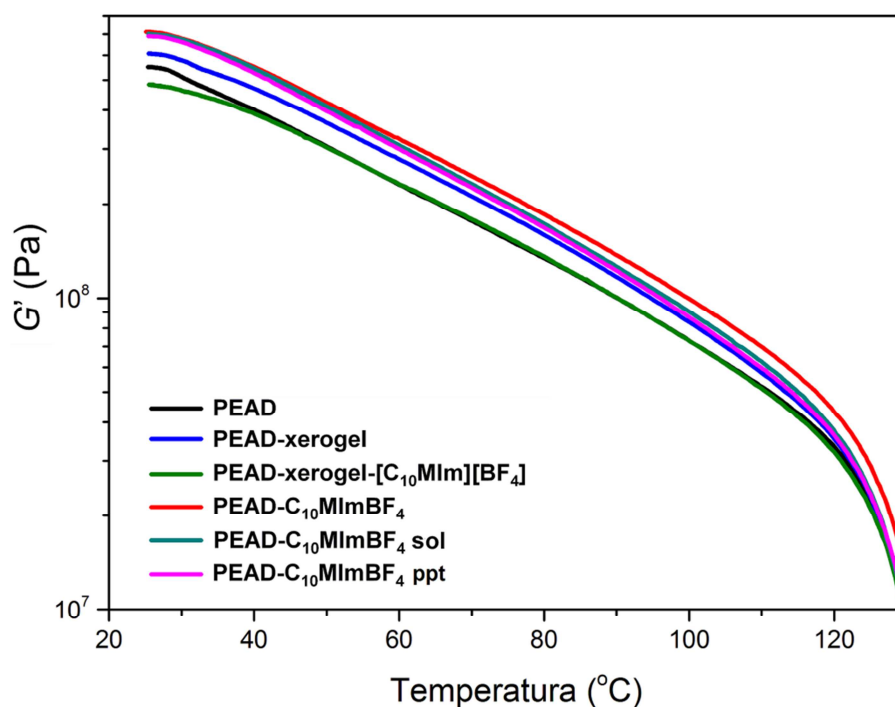


Figura 54. Testes de DMA em modo torção para PEAD puro e seus nanocompósitos com LI $[C_{10}MIm][BF_4]$.

A partir destes resultados pode-se concluir que, a aplicação *in situ* de LI nestes sistemas modifica a morfologia de carga e compatibiliza matriz e carga (aumentando a adesão interfacial), enquanto a aplicação *ex situ* faz com que o LI aja apenas como um lubrificante e plastificante diminuindo as propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Adicionalmente, a aplicação de LI *in situ* em mistura reativa ou na sílica precipitada seriam abordagens ainda mais diretas e com menos etapas de reação, já que eliminam a etapa mais lenta (gelificação) e o uso de solvente (sílica precipitada) na formação do nanocompósito.

5.3.2 Transições Térmicas

Inicialmente, as transições térmicas dos nanocompósitos foram avaliadas por DSC a uma taxa de 10 °C/min. Foram observadas pequenas mudanças na T_c (± 1 °C) (**Tabela 15**), o que indica a ausência de efeito nucleante definido da carga nestes nanocompósitos. A falta de efeito da nucleação da sílica comercial (hidrofílica ou hidrofóbica) também foi observada em outros estudos.^{130,190} O X_c (considerando: fração em massa de PEAD $f_{PE}=0,97$ em nanocompósitos e entalpia de PE 100% cristalino de $\Delta H_m^\circ = 293,6$ J/g¹⁶³) demonstrou pequenas variações em seus valores (**Tabela 15**).

Tabela 15. Valores obtidos pelo DSC na taxa de 10 °C/min para nanocompósitos de PEAD.

<i>Sistema</i>	T_m [°C]	T_c [°C]	ΔH_m [J/g]	ΔH_c [J/g]	X_c [%]
PEAD	135,1	118,4	179,5	171,5	61
PEAD-xerogel	135,1	117,5	176,5	168,7	62
PEAD-xerogel-[C₁₀MIm][BF₄]	135,3	118,3	163,5	162,7	57
PEAD-xerogel-[C₁₆MIm][Cl]	134,7	117,8	175,9	168,9	62
PEAD-xerogel-[C₁₆MIm][BF₄]	135,2	117,6	179,0	171,0	63
PEAD-C₁₀MImBF₄ sol	135,6	117,6	175,2	167,8	62
PEAD-C₁₀MImBF₄ ppt	135,3	115,8	185,2	176,3	65
PEAD-C₁₀MImBF₄	135,4	118,5	177,4	166,5	62
PEAD-C₁₆MImBF₄	135,1	118,5	179,7	169,8	63
PEAD-C₄MImNTf₂	136,1	117,7	168,2	159,5	59
PEAD-C₁₄MImNTf₂	135,1	118,0	168,7	161,1	59
PEAD-C₁₀MImCl	135,6	117,7	171,8	165,2	60
PEAD-C₁₆MImCl	135,6	117,0	175,2	166,6	62
PEAD-C₁₆MImPF₆	135,5	117,0	177,9	170,0	63

Tabela 16. Cinética de cristalização não isotérmica para nanocompósitos de PEAD.

<i>Sistema</i>	<i>Taxa</i> [°C/min]	T_m [°C]	T_c [°C]	ΔH_m [J/g]	ΔH_c [J/g]	X_c [%]
PEAD	2,5	134,1	121,9	228,0	225,8	78
	5	133,6	120,9	213,5	211,1	73
	10	133,9	118,9	258,2	238,1	88
PEAD-xerogel	2,5	134,2	121,2	230,9	228,1	81
	5	134,4	119,7	209,1	203,2	73
	10	134,3	118,1	233,7	213,4	82
PEAD-xerogel-[C₁₀MIm][BF₄]	2,5	133,5	122,0	220,0	218,4	77
	5	133,4	120,7	236,9	207,8	83
	10	133,5	119,1	230,4	211,9	81
PEAD-C₁₀MImBF₄	2,5	134,2	122,1	232,7	225,5	82
	5	133,4	121,7	213,7	211,7	75
	10	133,9	120,3	248,4	222,9	87
PEAD-C₁₀MImBF₄ sol	2,5	133,4	121,6	233,8	231,8	82
	5	133,1	120,4	211,1	209,3	74
	10	133,1	118,9	248,5	231,5	87
PEAD-C₄MImNTf₂	2,5	133,7	121,8	232,8	227,7	82
	5	133,6	120,7	215,7	214,2	76
	10	133,4	119,3	245,4	227,4	86

Um aumento de 4 % foi notado para amostras com **Sílica-C₁₀MImBF₄ ppt**, provavelmente devido à morfologia diferenciada, descrita em mais detalhes na seção 5.3.4. Por outro lado, a amostra com o mesmo LI aplicado separadamente na câmara de mistura apresentou o X_c 4% menor que PEAD puro.

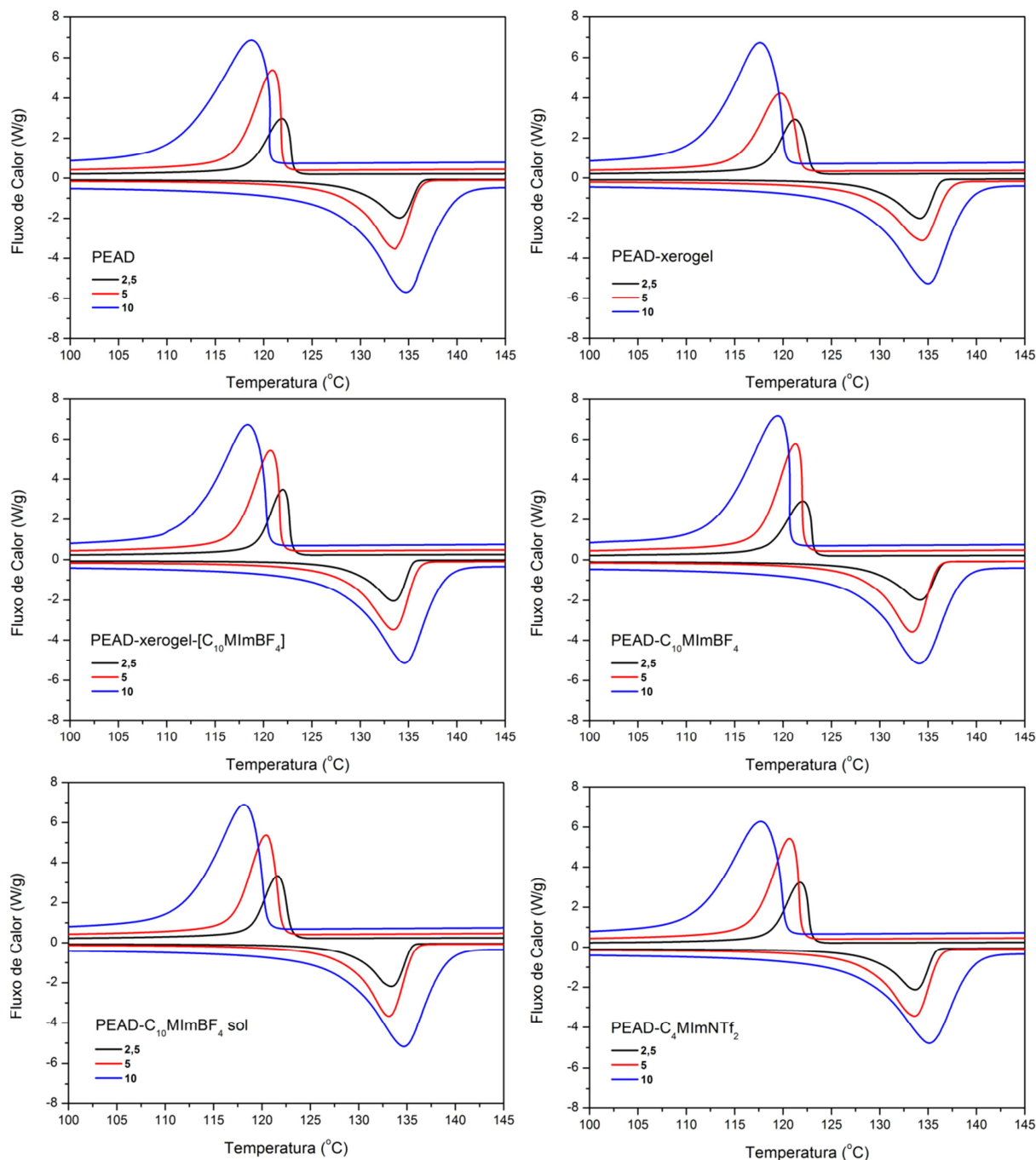


Figura 55. Curvas de cinética de cristalização para nanocompósitos de PEAD obtidos por DSC.

Baseado em resultados anteriores de nosso grupo,⁵⁰ a adição de sílica xerogel-LI em polímero polipropileno (PP) aumenta seu X_c , taxa e temperatura de cristalização. Porém, o aumento da velocidade de cristalização e de T_c depende da combinação polímero/agente nucleante. A nucleação em PEAD é de mais difícil controle quando comparado com PP, devido à sua mais rápida velocidade de cristalização.¹⁹¹ Por isso, adicionalmente, foi feito um estudo de cinética não isotérmica de cristalização com três taxas de resfriamento (2,5; 5 e 10

°C/min) para as amostras PEAD, PEAD-xerogel, PEAD-xerogel-[C₁₀MIm][BF₄], PEAD-C₁₀MImBF₄, PEAD-C₁₀MImBF₄ sol e PEAD-C₄MImNTf₂ (Tabela 16, Figura 55). A T_c foi utilizada para descrever o comportamento de cristalização não isotérmica de nanocompósitos. Como esperado, a cristalização do PEAD puro e dos nanocompósitos começa nas temperaturas mais elevadas quando a velocidade de resfriamento é inferior. Isso acontece porque há mais tempo para os núcleos iniciarem o processo de nucleação e começar a cristalização.¹⁹¹ O deslocamento dos picos de T_c para baixas temperaturas pode ser visto claramente com o aumento da taxa de resfriamento na Figura 55. Comparando os dados das mesmas amostras com taxa de 10 °C/min das Tabelas 15 e 16, é possível notar o aumento nos valores de ΔH_m , ΔH_c e X_c . As medidas de Tabela 16 foram realizadas um ano após e com outra calibração que os dados obtidos na Tabela 15. Em geral, as taxas de resfriamento mais elevadas retardam a atividade de nucleação (não há tempo suficiente para iniciar o processo de cristalização a temperaturas mais elevadas) e, como consequência, a nucleação ocorre predominantemente em temperaturas mais baixas.¹⁹¹

A partir da Figura 56 pode ser visto um pequeno efeito nucleante para PEAD-C₁₀MImBF₄ (curva azul), curiosamente, mais pronunciado nas taxas de resfriamento mais altas (10 e 5 °C/min, Figura 56c e 56d, respectivamente). Com isto, pode-se concluir que a adição de Sílica-C₁₀MImBF₄ causou um efeito de nucleação heterogêneo em segmentos macromoleculares de PEAD, provavelmente devido sua maior área de superfície (Tabela 5).

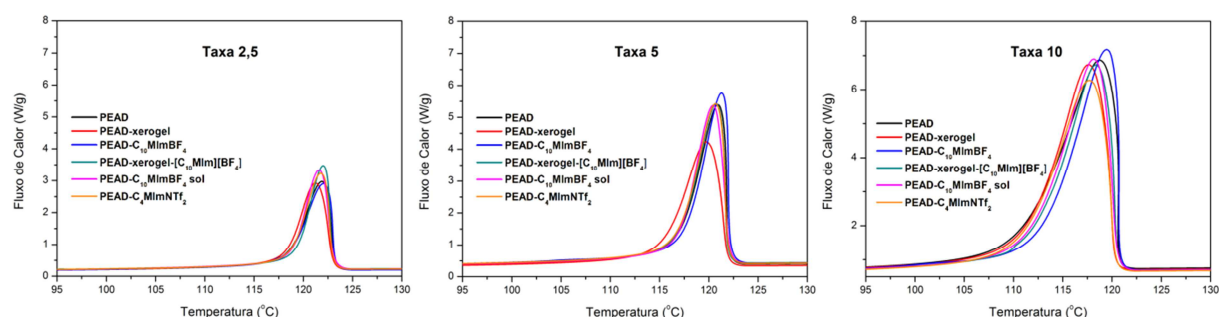


Figura 56. Curvas de cinética de cristalização para nanocompósitos de PEAD obtidos por DSC.

5.3.3 Resistência Térmica

As temperaturas características da degradação térmica ($T_{5\%}$, $T_{10\%}$ e $T_{50\%}$ e T_{dN2}) dos nanocompósitos foram reunidas na Tabela 17.

Tabela 17. Temperaturas de degradação de nanocompósitos de PEAD obtidos por TGA em atmosfera de nitrogênio.

<i>Sistema</i>	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{10\%}$ [°C]	$T_{50\%}$ [°C]	T_{dN2} [°C]	<i>Resíduo</i> [%]
PEAD	405,7	419,1	452,9	460,8	0,3
PEAD-xerogel	406,9	418,3	447,3	454,1	2,0
PEAD-xerogel-[C₁₀MIm][BF₄]	411,3	419,1	446,7	453,6	2,0
PEAD-xerogel-[C₁₆MIm][Cl]	408,1	419,3	451,5	459,5	2,0
PEAD-xerogel-[C₁₆MIm][BF₄]	413,2	421,1	448,5	455,6	1,9
PEAD-C₁₀MImBF₄ sol	423,6	435,6	471,3	481,0	1,5
PEAD-C₁₀MImBF₄ ppt	427,5	437,6	469,9	478,4	1,0
PEAD-C₁₀MImBF₄	424,3	433,1	463,9	471,3	2,5
PEAD-C₁₆MImBF₄	419,5	428,3	457,2	463,1	2,6
PEAD-C₄MImNTf₂	417,1	428,6	463,8	471,2	4,9
PEAD-C₁₄MImNTf₂	410,6	426,3	461,3	467,1	8,8
PEAD-C₁₀MImCl	408,1	420,0	455,3	464,5	1,4
PEAD-C₁₆MImCl	414,2	428,2	455,9	462,8	1,3
PEAD-C₁₆MImPF₆	413,6	426,6	465,4	475,2	1,4

^a a temperatura máxima de degradação a partir de curva DTG sob nitrogênio.

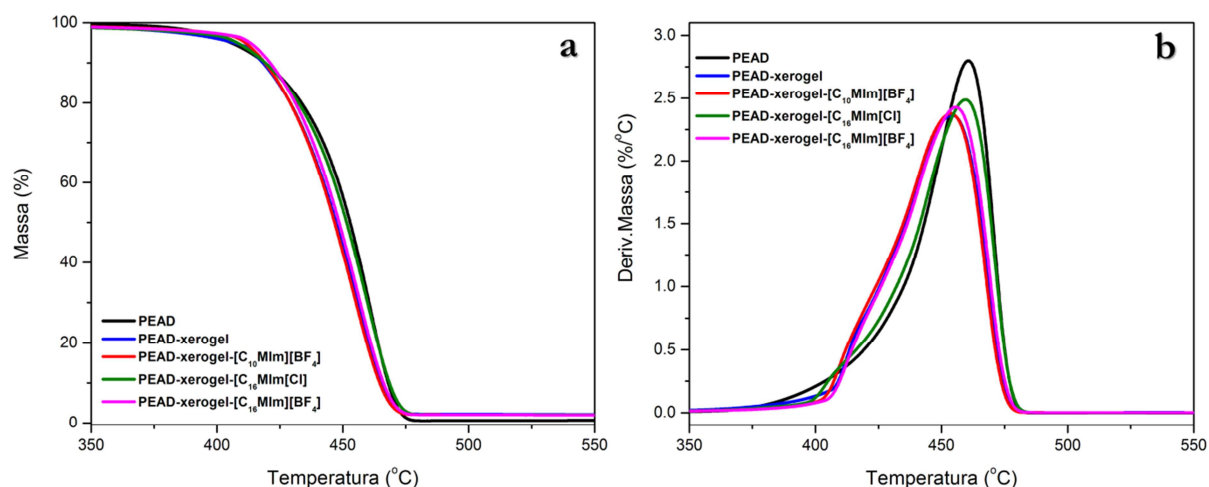


Figura 57. Gráficos (a) TGA e (b) DTG para PEAD puro e seus nanocompósitos com LI aplicados separadamente na câmara de mistura com sílica xerogel não modificada.

A **Figura 57** representa resultados dos nanocompósitos obtidos pela aplicação dos LI diretamente na câmara de mistura com sílica xerogel não modificada. O sistema **PEAD-xerogel** demonstrou redução na resistência térmica, provavelmente devido à incompatibilidade com a matriz e menor grau de dispersão de nanocarga. Nenhum dos LI adicionado *ex situ* na câmara de mistura proporcionou melhoria na resistência térmica. De modo similar ao sistema **PEAD-xerogel**, os LI fazem com que a T_{dN2} piore em comparação com o PEAD puro. Isso demonstra uma falta de compatibilização do sistema quando os LI são

aplicados com a sílica xerogel pré-formada, semelhante ao que foi observado para testes DMA. Já as amostras com LI aplicados na etapa de formação da sílica (**Figura 58**) aumentaram a resistência térmica do PEAD em ~ 15 °C, em todos os passos ($T_{5\%}$, $T_{10\%}$ e $T_{50\%}$). A T_{dN2} também aumentou para todos sistemas (máximo ~ 15 °C, **Figura 58b**). De acordo com a literatura,³⁷ o aumento do comprimento da cadeia lateral alquil do LI diminui a estabilidade térmica (~ 10 °C), especialmente para LI com ânions fracamente coordenantes ($[NTF_2]$ e $[BF_4]$). No caso do ânion $[Cl]$, esta redução foi menos pronunciada (~ 2 °C). É possível notar que as amostras com ânion $[NTF_2]$ deixaram mais resíduo que as outras. Isso está de acordo com os dados apresentados para resistência térmica da sílica xerogel (Seção 5.1.5) e corroborando com dados da literatura.¹⁷⁸

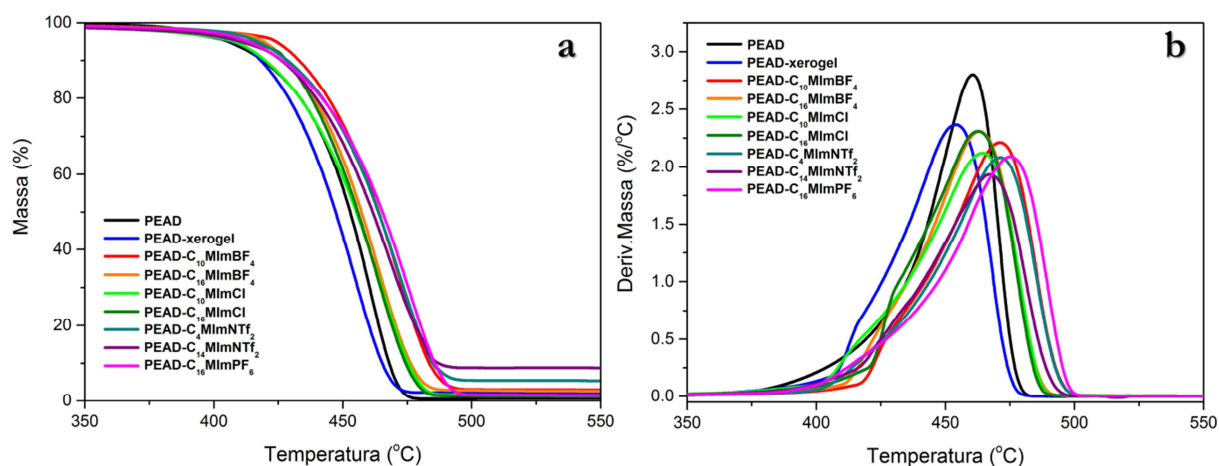


Figura 58. Gráficos (a) TGA e (b) DTG para PEAD puro e seus nanocompósitos com LI aplicados *in situ* no processo sol-gel de formação de sílica.

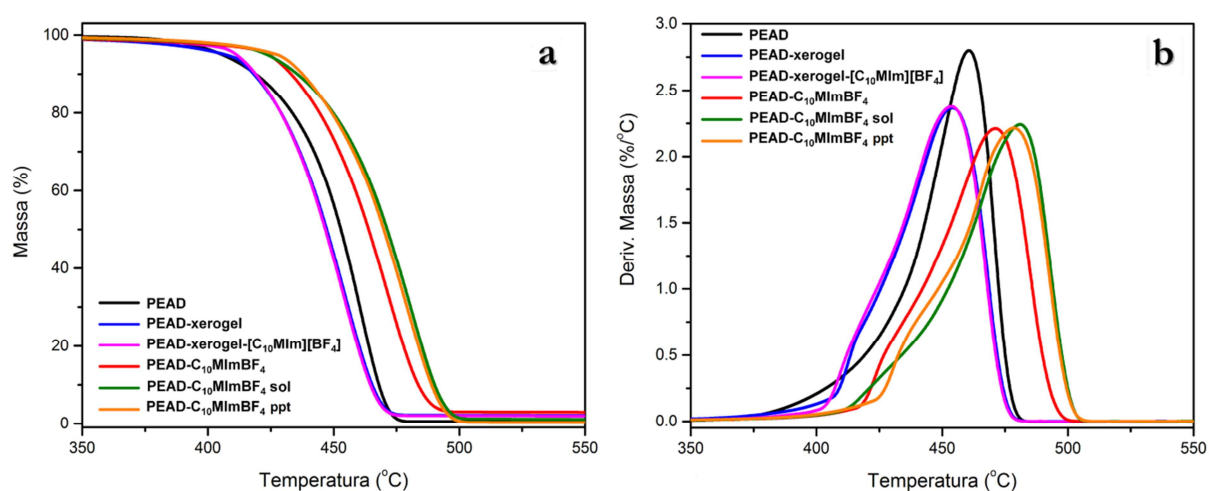


Figura 59. Gráficos (a) TGA e (b) DTG para nanocompósitos com $[C_{10}MIm][BF_4]$ aplicado em diferentes métodos.

Comparando o tipo de aplicação de $[C_{10}MIm][BF_4]$, estado de maturação e método da preparação da sílica (**Figura 59**) pode ser visto que, a aplicação de sílica precipitada ou sol pré-hidrolisado com $[C_{10}MIm][BF_4]$ *in situ* (**PEAD- $C_{10}MImBF_4$ ppt** ou **PEAD- $C_{10}MImBF_4$ sol**, respectivamente) produziu materiais com a melhor resistência térmica entre todos nanocompósitos apresentados. Os resultados de resistência térmica obtidos por Chrissafis *et al.* demonstram somente um pequeno aumento da T_{dN} (3 °C) mesmo para sílica com superfície hidrofóbica.¹⁹⁰ Neste trabalho, a T_{dN2} de **PEAD- $C_{10}MImBF_4$ ppt** e **PEAD- $C_{10}MImBF_4$ sol** aumentou ~20 °C em comparação com PEAD puro, demonstrando-se abordagens promissoras para a formação de nanocompósitos termicamente estáveis. A diferença no comportamento de degradação térmica apresentada pode ser associada a uma melhor dispersão dos LI na superfície da sílica e consequentemente na matriz do PEAD.

5.3.4 Morfologia

As imagens de SEM da superfície após fratura criogênica das amostras **PEAD-xerogel**, **PEAD-xerogel- $[C_{10}MIm][BF_4]$** (**Figura 60a e 60b**) demonstraram pouca ou nenhuma adesão interfacial. Por outro lado, uma melhor dispersão e uma forte adesão da sílica com a matriz foram confirmadas para **PEAD- $C_{10}MImBF_4$** (**Figura 60c e 60d**). Estes resultados reforçam a importância da aplicação dos LI *in situ* no processo sol-gel de formação de nanocarga, já que corroboram completamente com os resultados de DMA e TGA.

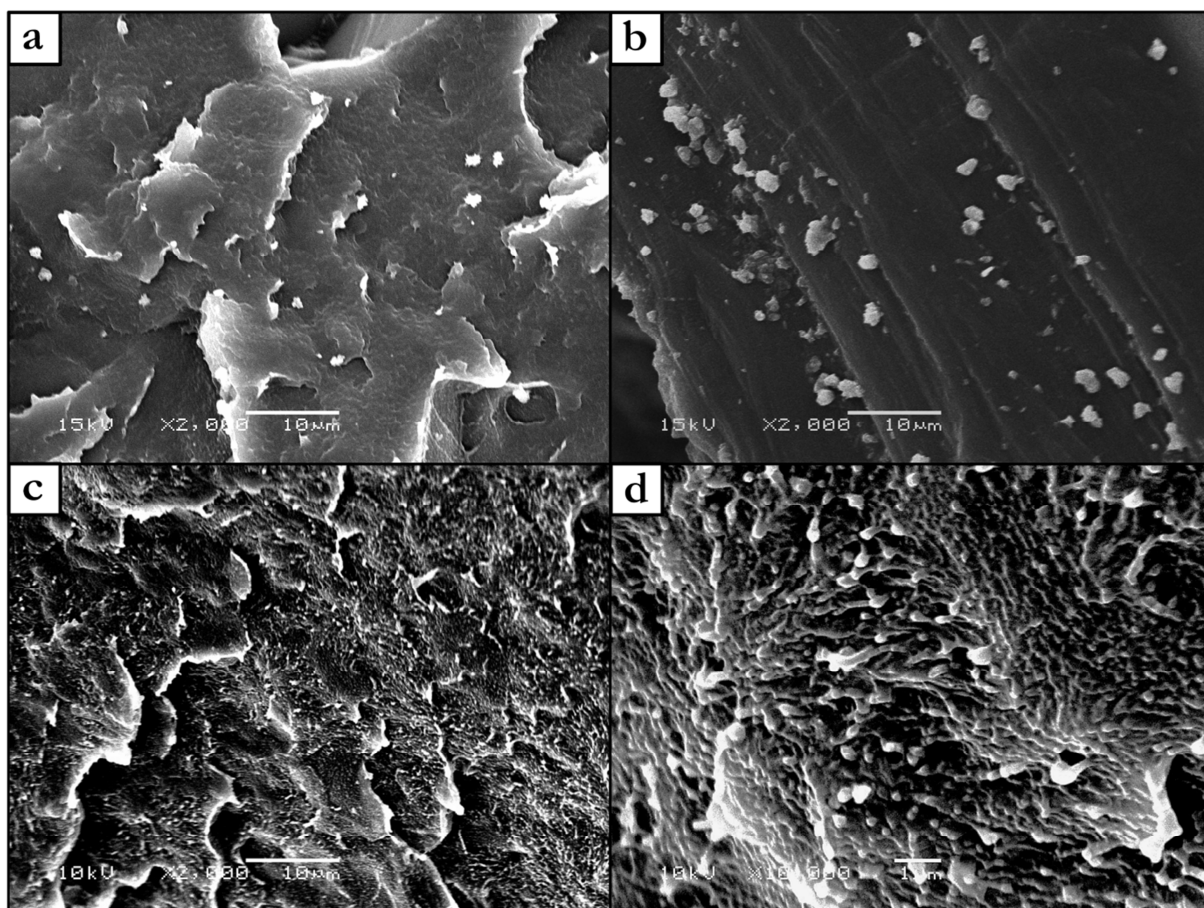


Figura 60. Imagens de SEM da superfície após fratura criogênica das amostras (a) **PEAD-xerogel**, (b) **PEAD-xerogel-[C₁₀Mim][BF₄]** e (c,d) **PEAD-C₁₀MimBF₄**.

As imagens de TEM mostram a influência dos LI no tamanho e dispersão da nanocarga em PEAD. Somente amostras com as melhores propriedades termomecânicas foram avaliadas (**PEAD-C₄MimNTf₂**, **PEAD-C₁₀MimBF₄** e **PEAD-C₁₀MimBF₄ ppt**). Os nanocompósitos apresentaram boa dispersão de nanocarga, especialmente **PEAD-C₄MimNTf₂** (**Figura 61a e 61b**). Este sistema mostrou uma dispersão mais homogênea de nanopartículas esféricas (~8 nm) que formam apenas pequenas aglomerações (~50 nm). O sistema **PEAD-C₁₀MimBF₄** apresentou relativamente boa dispersão, mas as nanopartículas formadas foram muito maiores (~50 nm) e mais aglomeradas (~100 nm) (**Figura 61c e 61d**). No caso de **PEAD-C₁₀MimBF₄**, a aplicação do LI com cadeia lateral mais longa causou interação cauda-cauda entre os LI (**Figura 62a**) e favoreceu a formação de aglomerados maiores (**Figura 61c e 61d**). Além disso, a aplicação de um ânion mais coordenativo que [NTf₂] salientou este efeito (ver seção 5.1.4 e **Figura 26**). Para **PEAD-C₄MimNTf₂** a cadeia lateral do cátion mais curta e o ânion menos coordenativo, neste caso, produziram uma ação sinérgica mais eficiente (**Figura 62b**).

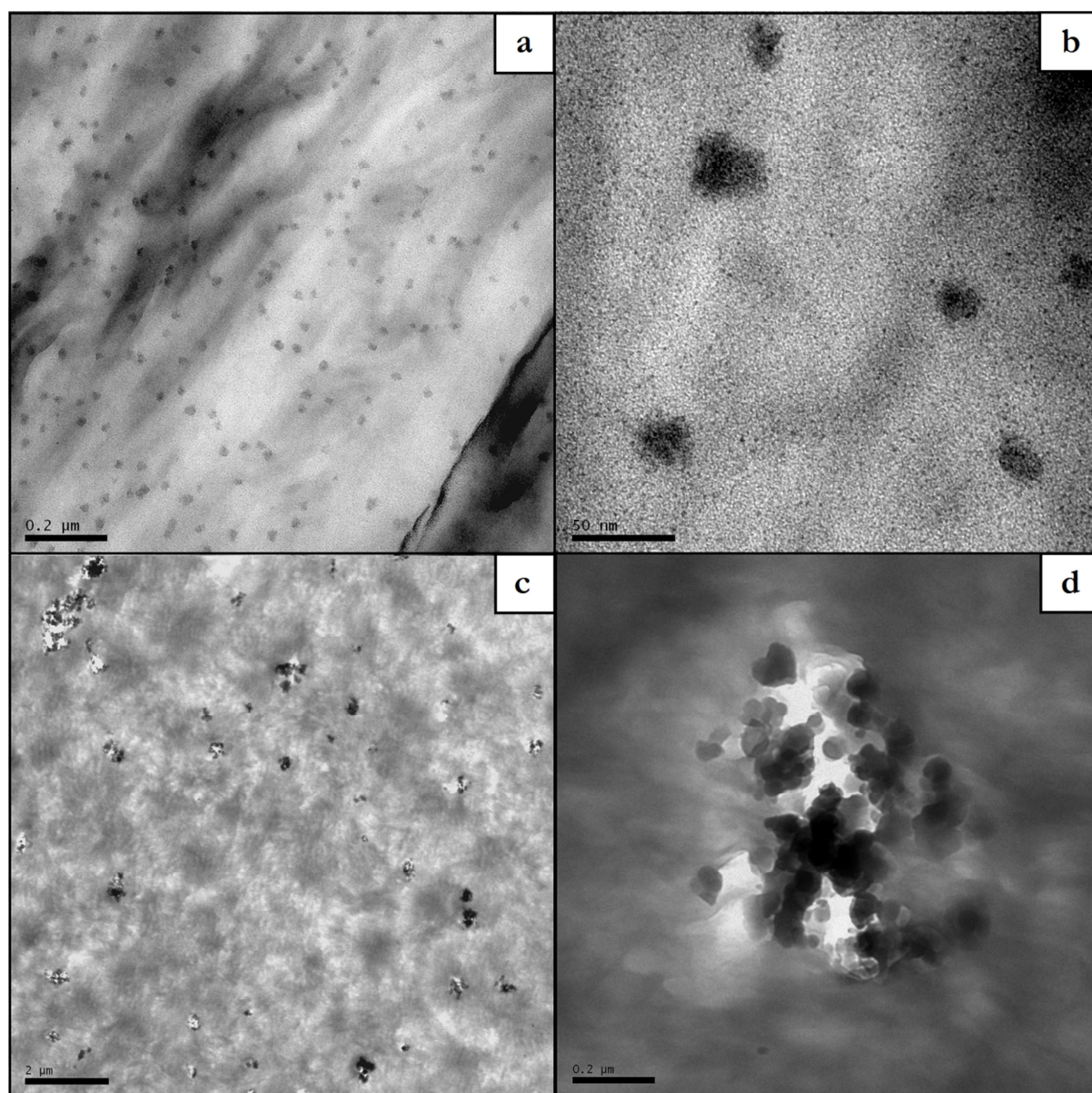


Figura 61. TEM dos nanocompósitos (a,b) PEAD-C₄MImNTf₂ e (c,d) PEAD-C₁₀MImBF₄.

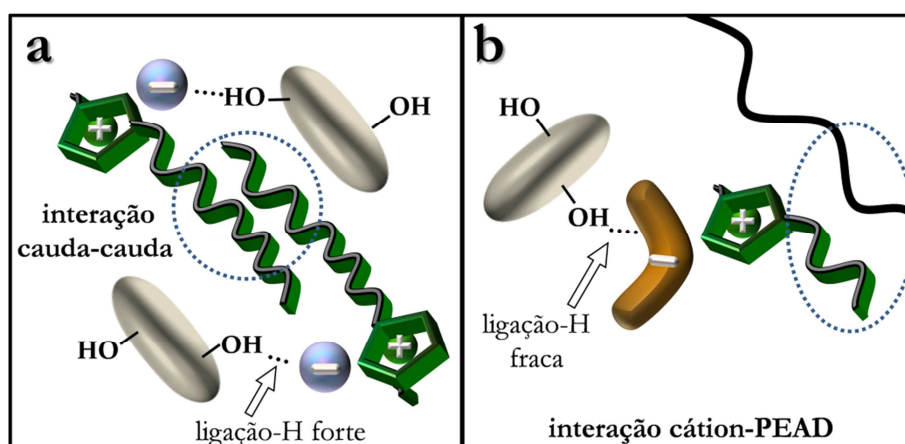


Figura 62. Representação das interações em (a) PEAD-C₁₀MImBF₄ e (b) PEAD-C₄MImNTf₂.

Curiosamente, o **PEAD-C₁₀MImBF₄ ppt** além de apresentar aglomerações esféricas (~20 nm) de nanopartículas (~8 nm), mostrou aglomerações alongadas (**Figura 63a e 63b**).

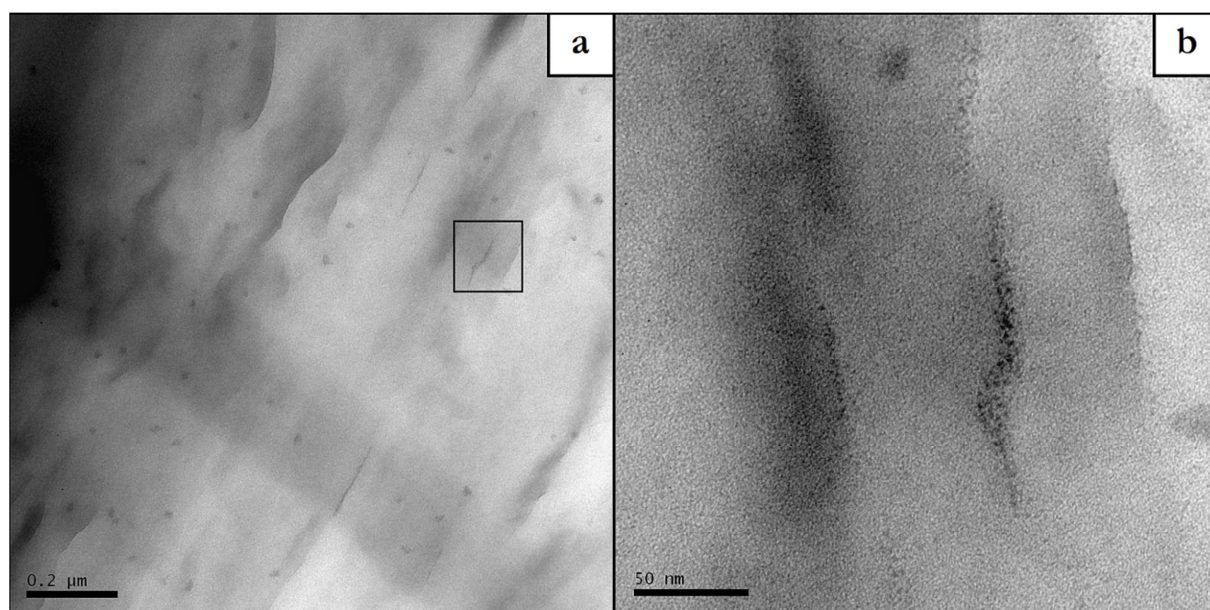


Figura 63. Imagens de TEM do nanocompósito **PEAD-C₁₀MImBF₄ ppt** (a,b).

Baseado no *fitting* da curva de SAXS, utilizando o programa SASfit (modelo de esfera), a **Sílica-C₁₀MImBF₄ ppt** é formada de partículas primárias compactas com diâmetro $\alpha \leq 9$ nm e superfícies menos rugosas ($d_s = 1,7$). O ponto $q_p = 0,036 \text{ \AA}^{-1}$ na curva de SAXS (**Figura 64**) indica a formação de aglomerados esféricos com $d = 209 \text{ \AA} \approx 20$ nm, que podem ser confirmados na imagem de TEM. Para descobrir as dimensões dos aglomerados alongados foi aplicando um modelo de fibra. As aglomerações possuem comprimentos na faixa de ~200 nm, também visíveis na imagem de TEM. Este tipo de morfologia de sílica é uma consequência do método de preparação. Como a solução aquosa de HNO₃ foi gotejada na mistura TEOS/[C₁₀MIm][BF₄], ocorreu uma separação de fase espontânea causada pela hidrofobicidade do TEOS (meio predominante). Com uma forte agitação e presença de meio hidrofóbico a sílica hidrolisada não teve como se estabilizar e formar gel. Este processo de precipitação com HNO₃ também foi observado para titania^{192,193} e alumina.¹⁹⁴ Para sílica, a catálise ácida com pH < 2 (neste caso, pH = 1,3) causa formação de cadeias lineares de sílica.¹⁹⁵ Então, pode ser dito que a sílica preservou sua morfologia em PEAD, indicando interações fortes entre partículas de sílica e [C₁₀MIm][BF₄], mesmo após as altas temperaturas e torque exercido no processamento.

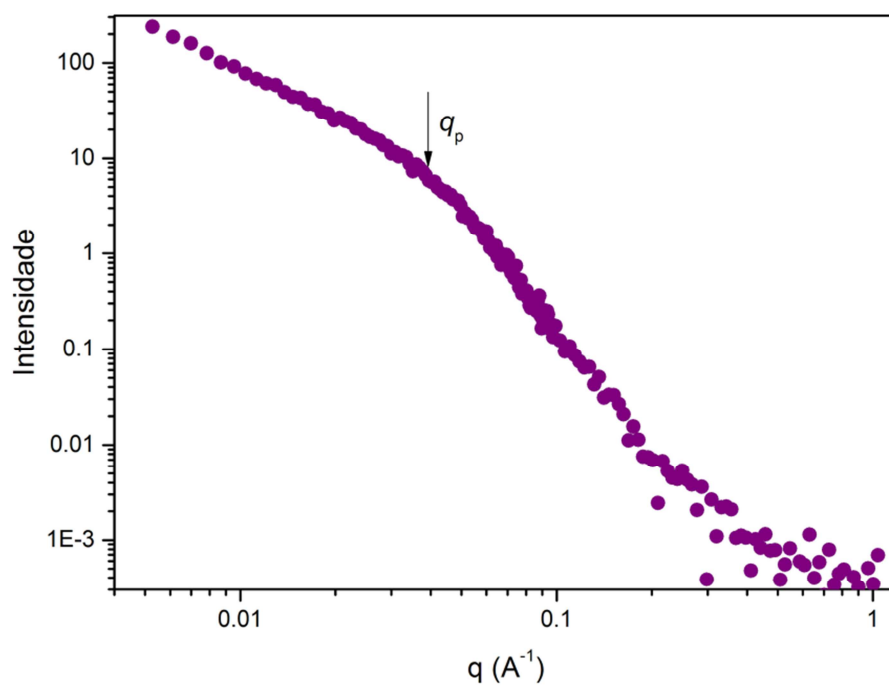


Figura 64. Perfil de SAXS da sílica precipitada modificada com $[\text{C}_{10}\text{MIm}][\text{BF}_4]$, **Sílica- $\text{C}_{10}\text{MImBF}_4$ ppt.**

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, LI com diferentes estruturas foram utilizados na síntese e controle estrutural de sílica sol-gel e na formação de nanocompósitos de PVOH e PEAD com sílica. Excelentes dispersões de nanocarga e controle das propriedades físico-químicas, termomecânicas e de barreira, foram obtidas. Duas abordagens para a formação das nanocargas sílica-LI foram utilizadas: (i) *in situ* para PVOH e (ii) *in situ* e *ex situ* para PEAD, onde o teor do LI não excedeu 0,5 %. Desta forma foi avaliada a capacidade de aplicação destes híbridos em diferentes processos e em matrizes de diferentes polaridades.

Em uma primeira etapa foi realizada uma detalhada investigação da influência do LI na obtenção das sílicas via processo sol-gel hidrolítico. Na síntese de sílica, a aplicação de seis LI diferentes no processo sol-gel, em dois regimes térmicos diferentes (T_{amb} e 60°C), permitiu a moldagem (*templating*) dinâmica desde os primeiros momentos da reação, obtendo-se sílica com reduzida agregação aleatória. Esta direta interação do LI com os sistemas em crescimento foi confirmada pela presença de microporosidade, estruturação fractal, diminuição do t_{gel} e alterações morfológicas. As sílicas modificadas com LI contendo ânion $[\text{BF}_4]$ (um catalisador nucleofílico para o sistema), apresentaram um mecanismo de crescimento *monomer-cluster* que resultou em diminuição dramática do t_{gel} (em até 500 vezes) em comparação com sílica não modificada. Os géis, assim como os xerogéis, apresentaram opalescência e formação de sílica com partículas na ordem de 10 nm. Enquanto isso, o ânion $[\text{NTf}_2]$ promoveu catálise ácida causando agregação *cluster-cluster*, t_{gel} apenas 2 vezes menor que a sílica não modificada e, em sua maioria, formação de partículas maiores (até 50 nm) mas com menor agregação. A capacidade de ligações-H múltiplas dos LI-éter, bem como as diferenças nas geometrias e polaridades dos ânions aplicados, promoveu a formação de sílica com morfologia “exótica”, por exemplo, formas de “grãos de milho” ou “lua crescente”. A compreensão das funções individuais da estrutura molecular do LI permitiu a formação de nanosistemas altamente controlados, utilizando uma quantidade muito pequena de LI, os quais influenciaram cada passo do processo de evolução da nanopartícula.

Na segunda etapa, foram avaliados o efeito de LI na incorporação de sílica em PVOH e a influência da dispersão dos híbridos sílica-LI nas propriedades do nanocompósito. Os filmes híbridos de PVOH foram preparados pela técnica sol-gel *in situ*, na presença de três classes de LI com diferentes cadeias laterais, LI-alquil, LI-éter e LI-carboxílico. Os resultados mostraram uma ótima eficiência na dispersão da nanocarga, provocando um reflexo positivo nas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira ao vapor d’água, além de se demonstrarem

biocompatíveis. Alterando o tipo de LI, foi possível controlar o tamanho de partícula primária e a intensidade das interações interfaciais, bem como reduzir a mobilidade do polímero e a cristalinidade na região da interface orgânico-inorgânica. Os LI funcionalizados com grupos polares (carboxílico-LI e éter-LI) e ânions mais coordenativos (Cl e MeS) exerceram uma influência maior tanto na dispersão de sílica como nas propriedades dos nanocompósitos, indicando a formação de ligações-H múltiplas entre PVOH-sílica-LI. Além disso, os híbridos sílica-LI agiram como reticuladores "ambientalmente amigáveis" para PVOH e representam uma alternativa viável para os reticuladores tradicionais (por exemplo glutaraldeído), muitas vezes perigosos para a saúde e meio ambiente. Em comparação com o PVOH puro, os bionanocompósitos exibiram um aumento significativo nas propriedades de barreira d'água, módulos de armazenamento e elasticidade, tenacidade e na temperatura de transição vítrea. Especialmente, o sistema **PVOH-CH₂CO₂HMImCl** apresentou uma excelente dispersão de nanocarga, o melhor balanço de propriedades termomecânicas e de barreira, além da maior biocompatibilidade entre os materiais testados. Estas são características desejáveis para os materiais a serem utilizados em aplicações de embalagem em camada única (i.e. embalagens de alimentos e medicamentos) e representam um avanço significativo em relação aos compósitos baseados em álcool vinílico.

Em uma terceira etapa, a amplitude de efeito da modificação de sílica *in situ* com LI foi colocada à prova na formação de nanocompósitos de PEAD via processamento. Sete xerogéis previamente sintetizados na presença de LI (Sílica-C₄MImNTf₂, Sílica-C₁₄MImNTf₂, Sílica-C₁₀MImCl, Sílica-C₁₆MImCl, Sílica-C₁₀MImBF₄, Sílica-C₁₆MImBF₄ e Sílica-C₁₆MImPF₆) foram aplicados em PEAD no estado fundido. Para comparação os LI [C₁₀MIm][BF₄], [C₁₆MIm][BF₄] e [C₁₆MIm][Cl] foram aplicados no mesmo processo com sílica xerogel (separadamente) diretamente na câmara de misturas. Os nanocompósitos com LI confinado em sílica mostraram aumento no módulo e na resistência térmica, enquanto a adição *ex situ* do LI causou uma redução nas propriedades originais do PEAD. O nanocompósito **PEAD-C₄MImNTf₂**, apresentando LI com cadeia lateral do cátion mais curta e ânion menos coordenativo (e hidrofóbico), demonstrou uma excelente dispersão das sílicas em matriz hidrofóbica. Os processos de mistura reativa com sol/[C₁₀MIm][BF₄] e de adição da **Sílica-C₁₀MImBF₄ ppt** ou **Sílica-C₄MImNTf₂** em PEAD fundido, demonstraram-se as melhores abordagens para preparar nanocompósitos de PEAD com propriedades termomecânicas melhoradas. O desenvolvimento desses processos permitiu a incorporação de nanocargas polares de modo mais eficiente na matriz hidrofóbica.

Estes resultados indicam que, devido a sua flexibilidade de síntese, o uso de LI em processo sol-gel apresenta um grande potencial para a melhoria das propriedades de matriz polimérica quando aplicado em diferentes classes de polímeros (hidrofóbicos ou hidrofílicos) ou processos de obtenção de nanocompósitos (**Figura 65**). Um critério prioritário parece ser a compatibilidade do LI com a interface polímero-nanocarga, onde para os casos estudados o LI $[\text{CH}_2\text{CO}_2\text{HMIIm}][\text{Cl}]$ foi o mais compatível com PVOH e os LI $[\text{C}_4\text{MIIm}][\text{NTf}_2]$ e $[\text{C}_{10}\text{MIIm}][\text{BF}_4]$ proporcionaram um melhor efeito para PEAD.

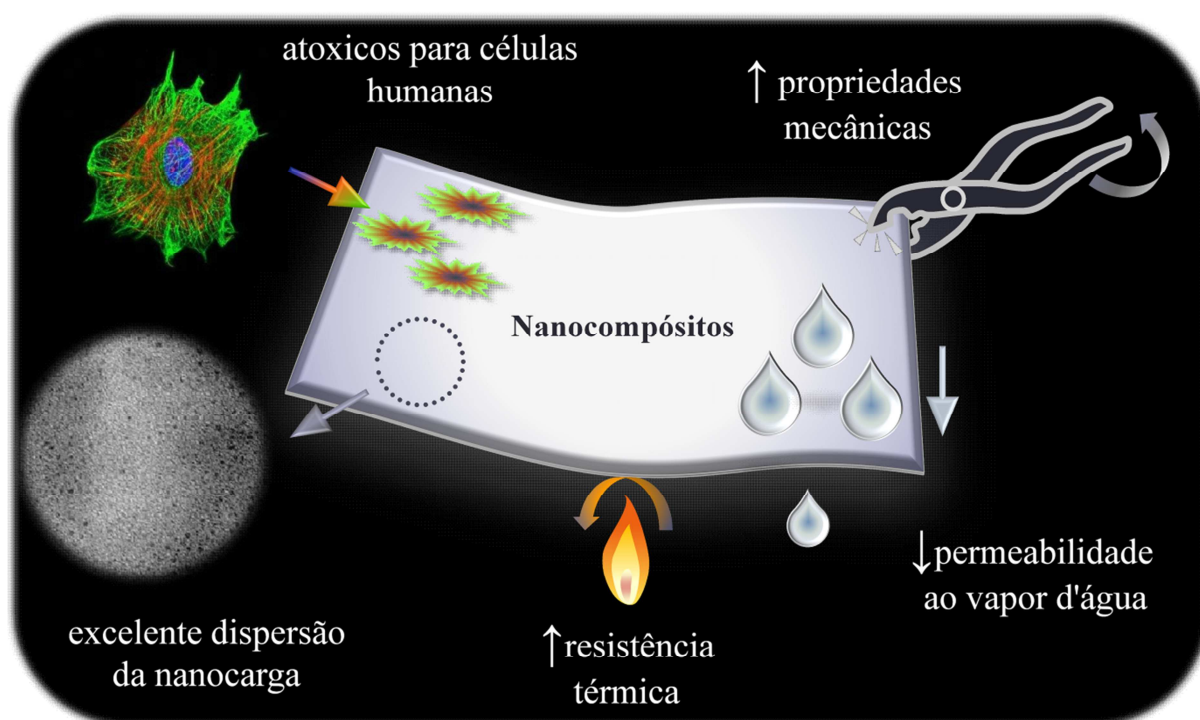


Figura 65. Representação esquemática das principais propriedades dos nanocompósitos obtidos pela modificação de matrizes poliméricas com híbridos sílica/LI.

REFERÊNCIAS

1. Pagliaro, M., Ciriminna, R., Palmisano, G.; Silica-based hybrid coatings *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3116.
2. Pénard, A.L., Gacoin, T., Boilot, J.P.; Functionalized sol-gel coatings for optical applications *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 895.
3. Nassif, N., Livage, J.; From diatoms to silica-based biohybrids *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 849.
4. Radin, S., Chen, T., Ducheyne, P.; The controlled release of drugs from emulsified, sol gel processed silica microspheres *Biomaterials* **2009**, *30*, 850.
5. Karout, A., Pierre, A.C.; Silica xerogels and aerogels synthesized with ionic liquids *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 2900.
6. Zhang, Q.G., Liu, Q.L., Huang, S.P., Hu, W.W., Zhu, A.M.; Microstructure-related performances of poly(vinyl alcohol)-silica hybrid membranes: a molecular dynamics simulation study *J. Mat. Chem.* **2012**, *22*, 10860.
7. Uragami, T., Okazaki, K., Matsugi, H., Miyata T.; Structure and permeation characteristics of an aqueous ethanol solution of organic-inorganic hybrid membranes composed of poly(vinyl alcohol) and tetraethoxysilane *Macromolecules* **2002**, *35*, 9156.
8. Kulkarni, S.S., Kittur, A.A., Aralaguppi, M.I., Kariduraganavar, M.Y.; Synthesis and characterization of hybrid membranes using poly(vinyl alcohol) and tetraethylorthosilicate for the pervaporation separation of water–isopropanol mixtures *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *94*, 1304.
9. Xu, C., Tang, R., Hua, Y., Zhang, P.; Mesoporous Silica Materials Synthesized via Sol-Gel Methods Modified with Ionic Liquid and Surfactant Molecules *Chin. J. Chem. Phys.* **2008**, *21*, 596.
10. Dai, S., Ju, Y.H., Gao, H.J., Lin, J.S., Pennycook, S.J., Barnes, C.E.; Preparation of silica aerogel using ionic liquids as solvents *Chem. Commun.* **2000**, *3*, 243.
11. Vioux, A., Viau, L., Volland, S., Le Bideau, J.; Use of ionic liquids in sol-gel; ionogels and applications *C. R. Chim* **2010**, *13*, 242.
12. Adams, C.J., Bradley, A.E., Seddon, K.R.; The synthesis of mesoporous materials using novel ionic liquid templates in water *Aust. J. Chem.* **2001**, *54*, 679.
13. Zhou, Y., Antonietti, M.; A series of highly ordered, super-microporous, lamellar silicas prepared by nanocasting with ionic liquids *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 544.
14. Zhou, Y., Antonietti, M.; A novel tailored bimodal porous silica with well-defined inverse opal microstructure and super-microporous lamellar nanostructure *Chem. Commun.* **2003**, *20*, 2564.

15. Zhou, Y., Antonietti, M.; Preparation of highly ordered monolithic super-microporous lamellar silica with a room-temperature ionic liquid as template via the nanocasting technique *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1452.
16. Zhou, Y., Schattka, J.H., Antonietti, M.; Room-temperature ionic liquids as template to monolithic mesoporous silica with worm like pores via sol-gel nanocasting technique *Nano Lett.* **2004**, *12*, 477.
17. Donato, K.Z., Donato, R.K., Lavorgna, M., Ambrosio, L., Matějka, L., Mauler, R.S., Schrekker, H.S.; Ionic liquids as dynamic templating agents for sol-gel silica systems: synergistic anion and cation effect on the silica structured growth *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2015**, *76*, 414.
18. Ajayan, P. M., Schadler, L. S., Braun, P.V.; *Nanocomposite Science and Technology*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2003**
19. Nowlin, T. E.; *Business and Technology of the Global Polyethylene Industry*. John Wiley & Sons Inc Hoboken, New Jersey, **2014**.
20. Musetti, A., Paderni, K., Fabbri, P., Pulvirenti, A., Al-Moghazy, M., Fava, P.; Poly(vinyl alcohol)-Based Film Potentially Suitable for Antimicrobial Packaging Applications *J. Food Sci.* **2014**, *79*, E577.
21. Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., Dalla Rosa, M.; Biodegradable polymers for food packaging: a review *Trends Food Sci. Tech.* **2008**, *19*, 634.
22. Muppalaneni, S., Omidian, H.; Polyvinyl Alcohol in Medicine and Pharmacy: A Perspective *J. Develop. Drugs* **2014**, *2*, 1000112.
23. Van Etten, E. A., Ximenes, E. S., Tarasconi, L. T., Garcia, I. T. S. Forte, M. M. C. Boudinov, H.; Insulating characteristics of polyvinyl alcohol for integrated electronics. *Thin Solid Films* **2014**, *568*, 111.
24. Yan, N., Capezzuto, F., Buonocore, G.G., Lavorgna, M., Xia, H., Ambrosio, L.; Gas Barrier Hybrid Coatings by Assembling of Novel Poly Vinyl Alcohol and Reduced Graphene Oxide Layers through Crosslinking with Zirconium Adducts *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 22678
25. Livi, S., Duchet-Rumeau, J., Gérard, J. F.; Effect of Ionic Liquid Modified Synthetic Layered Silicates on Thermal and Mechanical Properties of High Density Polyethylene Nanocomposites *Macromol. Symp.* **2014**, *342*, 46.
26. Ma, H., Chen, X., Hsiao, B. S., Chu, B.; Improving toughness of ultra-high molecular weight polyethylene with ionic liquid modified carbon nanofiber *Polymer* **2014**, *55*, 160.
27. Saroj, A. L. Singh, R. K.; Thermal, dielectric and conductivity studies on PVA/ionic liquid [EMIM][EtSO₄] based polymer electrolytes *J. Phys. Chem. Solids* **2012**, *73*, 162.

28. Zhang, Y., Yan, R., Zhao, F., Zeng, B.; Polyvinyl alcohol–ionic liquid composition for promoting the direct electron transfer and electrocatalysis of hemoglobin. *Colloid. Surface. B* **2009**, *71*, 288.
29. Liew, C.W. Ramesh, S., Arof, A.K.; Good prospect of ionic liquid based-poly(vinyl alcohol) polymer electrolytes for supercapacitors with excellent electrical, electrochemical and thermal properties. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2014**, *39*, 2953.
30. Mecerreyes, D.; *Applications of Ionic Liquids in Polymer Science and Technology*, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, **2015**.
31. Ma, Z., Yu, J.H., Dai, S.; Preparation of inorganic materials using ionic liquids *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 261.
32. Hallett, J.P.; Welton, T.; Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508.
33. Rogers, R.D.; Materials science: reflections on ionic liquids *Nature*, **2007**, *447*, 917.
34. Zhang, S., Sun, N., He, X., Lu, X., Zhang X.; Physical properties of ionic liquids *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, *35*, 4.
35. Walden, P.; Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci.* **1914**, 405.
36. Hurley, F.N., Wier, T.P.; The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature. *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 202.
37. Maton, C., de Vos, N., Stevens, C.; Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5963.
38. Dupont, J., Suarez, P.A.Z.; Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*, 2441.
39. Tang, S., Baker, G.A., Zhao, H.; Ether- and alcohol-functionalized task-specific ionic liquids: attractive properties and applications *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4030.
40. Hallett, J.P., Welton, T.; Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508.
41. Pendleton, J.N., Gilmore, B.F.; The antimicrobial potential of ionic liquids: A source of chemical diversity for infection and biofilm control *Int. J. Antimicrob. Ag.* **2015**, *46*, 131.
42. Schrekker, H.S., Donato, R.K., Fuentefria, A.M., Bergamo, V., Luís, B., Oliveira, F., Machado, M.M.; Imidazolium Salts as Antifungal Agents: Activity Against Emerging Yeast Pathogens, Without Human Leukocyte Toxicity *Med. Chem. Commun.* **2013**, *4*, 1457.
43. Bergamo, V.Z., Donato, R.K., Dalla Lana, D.F., Donato, K.Z., Ortega, G.G., Schrekker, H.S., Fuentefria, A.M.; Imidazolium salts as antifungal agents: strong antibiofilm activity

- against multidrug-resistant *Candida tropicalis* isolates *Lett. Appl. Microbiol.* **2015**, *60*, 66.
44. Riduan, S.N., Zhang, Y.; Imidazolium salts and their polymeric materials for biological applications *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9055.
 45. Cui, B., Zheng, B.L., He, K., Zheng, Q.Y.; Imidazole alkaloids from *Lepidium meyenii* *J. Nat. Prod.* **2003**, *66*, 1101.
 46. Donato, R.K., Migliorini, M.V., Benvegnú, M.A., Stracke, M.P., Gelesky, M.A., Pavan, F.A., Schrekker, C.M.L., Benvenuti, E.V., Dupont, J., Schrekker, H.S.; Synthesis of silica xerogels with highly distinct morphologies in the presence of imidazolium ionic liquids *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *49*, 71.
 47. Kleinschmidt A.C., Donato, R.K., Perchacz, M., Beneš, H., Štengl, V., Amico, S.C., Schrekker, H.S.; “Unrolling” multi-walled carbon nanotubes with ionic liquids: application as fillers in epoxy-based nanocomposites *RSC Adv.* **2014**, *4*, 43436.
 48. Donato, R.K., Matějka, L., Schrekker, H.S., Pleštil J., Jigounov, A., Brus, J., Šlouf, M.; The multifunctional role of ionic liquids in the formation of epoxy-silica nanocomposites *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 13801.
 49. Donato, R.K., Donato, K.Z., Schrekker, H.S., Matejka, L.; Tunable reinforcement of epoxy-silica nanocomposites with ionic liquids *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 9939.
 50. Donato, R.K., Benvegnú, M.A., Furlan, L.G., Mauler, R.S., Schrekker, H.S.; Imidazolium salts as liquid coupling agents for the preparation of polypropylene-silica composites *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116*, 304.
 51. Ab Rahman, I., Padavettan, V., Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites-A Review *J. Nanomater.* **2012**, *2012*, 1.
 52. Matikainen, V., Niemi K., Heli, K., Vuoristo, P.; Abrasion, Erosion and Cavitation Erosion Wear Properties of Thermally Sprayed Alumina Based Coatings *Coatings* **2014**, *4*, 18.
 53. Kumar, S.; Verma, N.K., Singla, M.L.; Highly reflective titania nanoparticle-based coating *Pigment & Resin Technology* **2012**, *41*, 156.
 54. Gupta, S. M., Tripathi, M.; A review of TiO₂ nanoparticles *Chinese Sci. Bull.* **2011**, *56* 16.
 55. Moreno-Vega, A.I., Gómez-Quintero, T., Nuñez-Anita R.E., Acosta-Torres, L.S., Castaño, V.; Polymeric and Ceramic Nanoparticles in Biomedical Applications *J. Nanotechnol.* **2012**, *2012*, 10.
 56. Thomas, S.C., Harshita, S., Mishra, P.K., Talegaonkar, S.; Ceramic Nanoparticles: Fabrication Methods and Applications in Drug Delivery *Curr. Pharm. Des.* **2015**, *21*, 6165.

57. Sing, K.S.W., Everett, D.H., W. Haul, R.A., Moscou, L., Pierotti, J., Rouquerol, J.; Siemieniewska, T.; *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
58. Dhainaut, J., Dacquin, J.P., Lee, A.F., Wilson, K.; Hierarchical macroporous–mesoporous SBA-15 sulfonic acid catalysts for biodiesel synthesis *Green Chem.* **2010**, 12, 296.
59. Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M.; *Characterization of porous solids and powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer, **2004**.
60. Nikitin, Y.I., Petasyuk, G.A.; Specific Surface Area Determination Methods, Devices, and Results for Diamond Powders *J. Superhard Mater.* **2008**, 30, 58.
61. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E.; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
62. Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P.; The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
63. Yang, J., Chen, W., Ran, X., Wang, W., Fan, J., Zhang, W.; Boric acid assisted formation of mesostructured silica: from hollow spheres to hierarchical assembly *RSC Adv.* **2014**, 4, 20069.
64. Kurdyukov, D.A., Eurov, D.A., Kirilenko, D.A., Kukushkina, J.A., Sokolov, V.V., Yagovkina, M.A., Golubev, V.G.; High-surface area spherical micro-mesoporous silica particles *Micropor. Mesopor. Mat.* **2016**, 223, 225.
65. Lv, X., Zhang, L., Xing, F., Lin, H.; Controlled synthesis of monodispersed mesoporous silica nanoparticles: Particle size tuning and formation mechanism investigation *Micropor. Mesopor. Mat.* **2016**, 225, 238.
66. Gun'ko, V.M., Turov, V.V., Zarko, V.I., Pakhlov, E.M., Charmas, B., Skubiszewska-Zięba, J.; Influence of structural organization of silicas on interfacial phenomena *Colloids Surf. A* **2016**, 492, 230.
67. Poulsen, H.F., Neuefeind, J., Neumann, H. B., Schneider, J.R., Zeidler, M.D.; Amorphous silica studied by high energy X-ray diffraction *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 188, 63.
68. Wright, A.C.; Diffraction studies of glass structure *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, 123, 129.
69. Glatter, O., Kratky, O.; *Small Angle X-ray Scattering* Academic Press, London, **1982**.
70. MacDiarmid Emerging Scientists Association; *Small-angle X-ray scattering*, disponível em http://mesa.ac.nz/wp-content/uploads/2011/07/03_saxs.pdf (acesso em 13/04/2016)
71. Jacrot, B.; The study of biological structures by neutron scattering from solution *Rep. Prog. Phys.* **1976**, 39, 911.

72. Schaefer, D.W., Keefer, K.D.; Structure of Random Porous Materials: Silica Aerogel *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 2199.
73. Hea, F., Hea, X., Lib, M., Zhangc, S.; SAXS investigations of the fractal character of additive silica xerogels *J. Ceram. Process. Res.* **2008**, *9*, 389.
74. Mountjoy, G., Rigden, J.S., Anderson, R., Wallidge, G.W., Newport, R.J., Smith, M.E; Inhomogeneities in acid-catalysed titania-silica and zirconia-silica xerogels as revealed by small angle X-ray scattering *J. Mater. Res.* **2000**, *15*, 1998.
75. Precipitated Silica Market Analysis By Application (Rubber, Agrochemicals, Oral Care, Food Industry) And Segment Forecasts To 2022° ISBN Code: 978-1-68038-755-1
76. Garrett, P.R.; *Defoaming. Theory and Industrial applications*. U.S.A., CRC Press. **1992**.
77. Sui, R., Charpentier, P.; Synthesis of Metal Oxide Nanostructures by Direct Sol–Gel Chemistry in Supercritical Fluids *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3057.
78. Brinker, C.J., Scherer, G.W.; *Sol-Gel Science*, Academic Press: New York, **1990**.
79. A.C. Pierre, *Introduction to sol-gel processing*, Kluwer, Boston, **1998**.
80. Ebelmen, M.; *Ann. Chim. Phys.* **1846**, *16*, 129.
81. Aegerter, M.A., Mennig, M.; *Handbook on Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, Kluwer., Norwell, Mass. USA, **2004**.
82. Kozuka, H., Almeida, R.M., Sakka, S., *Handbook of Sol-Gel Science and Technology Processing*, Kluwer, **2005**.
83. Righini, G.C., Pelli, S.; Sol-Gel Glass Waveguides *J. Sol-Gel Sci.Techn.* **1997**, *8*, 991.
84. Schmidt, H.K., Geiter, E., M. Mennig, Krug, H., Becker, C., Winkler, R.P.; The Sol-Gel Process for Nano-Technologies: New Nanocomposites with Interesting Optical and Mechanical Properties *J. Sol-Gel Sci.Techn.* **1998**, *13*, 397.
85. Pettit, R.B., Brinker, C.J.; Use of Sol-Gel Thin Films in Solar Energy Applications *Sol. Energ. Mater.* **1986**, *14*, 269.
86. Coradin, T., Boissière, M., Livage, J.; Sol-Gel Chemistry in Medicinal Science *Curr. Med. Chem.* **2006**, *13*, 99.
87. Wang, D., Bierwagen, G.P.; Sol-Gel Coatings on Metals for Corrosion Protection *Prog. Org. Coat.* **2009**, *64*, 327.
88. Klingshirn, M.A., Spear, S.K., Holbrey, J.D., Rogers, R. D.; Ionic liquids as solvent and solvent additives for the synthesis of sol–gel materials *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 5174.
89. Stöber, W., Fink, A., Bohn, E.; Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range *J. Colloid Interf. Sci.* **1968**, *26*, 62.

90. Sakka, S.; Kamiya, K.; The sol-gel transition in the hydrolisis of metal alkoxides in relation to the formation of the glass fibers and films *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, 48, 31.
91. Sakka, S., Brinker, C.J., Clark, D.E., Ullrich, D.R.; *Better Ceramics Through Chemistry*, Elsevier, New York, **1984**.
92. McDonagh, C., Sheridan, F., Butler, T., MacCraith, B.D.; Characterisation of Sol-Gel-Derived Silica Films *J. Non-Cryst. Solids*, **1996**, 194, 72.
93. Butler, T.M., MacCraith, B.D., McDonagh, C.; Leaching in Sol-Gel-Derived Silica Films for Optical pH Sensing *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, 224, 249.
94. Fardad, M.A., Yeatman, E.M., Dawney, E.J.C., Green, M., Horowitz, F.; Effects of H₂O on structure of acid-catalysed SiO₂ sol-gel films *J. Non-Cryst. Solids*, **1995**, 183, 260.
95. Cerveau, G., Corriu, R.J.P., Framery, E.; Sol-gel process—influence of ageing on the textural properties of organosilsesquioxane materials *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 713.
96. Rao, A.V., Nilsen, E., Einarsrud, M.A.; Effect of precursors, methylation agents and solvents on the physiochemical properties of silica aerogels prepared by atmospheric pressure drying method *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**, 296, 165.
97. Schwertfeger, F., Frank, D., Schmidt, M.; Hydrophobic water glass based aerogels without solvent exchange or supercritical drying *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, 225, 24.
98. Niederberger, M., Pinna, N.; *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*, Springer, London, **2009**.
99. Sanchez, C., Belleville, P., Popall, M., Nicole, L.; Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 696.
100. Loy, D.A., Shea, K.J.; Bridged polysilsesquioxanes-highly porous hybrid organic-inorganic materials *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1431.
101. Sanchez, C., Julian, B., Belleville, P., Popall, M.; Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposite *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3559.
102. Sanchez, C., Rozes, L., Ribot, F., Laberty-Robert, C., Grosso, D., Sassoie, C., Boissiere, C., Nicole, L.C. R.; "Chimie douce" : The land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials *Physics and Biology meet.* **2010**, 13, 3.
103. Nicole, L., Rozes, L., Sanchez, C.; Integrative Approaches to Hybrid Multifunctional Materials : From Multidisciplinary Research to Applied Technologies *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3208.
104. Avnir, D., Levy, D., Reisfeld, R.; The nature of silica cages reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped rhodamine 6G *J. Phys. Chem.* **1984**, 55, 5956.

105. Avnir, D., Ottolenghi, M., Braun, S., Zusman, R.; Doped sol-gel glasses for obtaining chemical interactions. Patent US5292801 (August 31, 1992).
106. Kaufman, V. R.; Levy, D.; Avnir, D.; A Photophysical Study of the Sol/Gel Transition in Silica: Structural Dynamics and Oscillations, Room Temperature Phosphorescence and Photochromic Gel Glasses *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 82, 103.
107. Owens, G.J., Singh, R.K., Foroutan, F., Alqaysi, M., Han, C., Kim, C.M.H., Knowles, J.C.; Sol-gel based materials for biomedical applications *Prog. Mater. Sci.* **2016**, 77, 1.
108. Tang, S., Liu, S., Ren, H., Liang, X., Qiu, H., Guo, Y., Liu, X., Jiang, S.; A novel imidazolium-based organic-silica hybrid monolith for per aqueous capillary electrochromatography *RSC Adv.* **2014**, 4, 25819.
109. Kinoshita, K., Yanagimoto, H., Suzuki T., Minami, H.; Influence of the molecular-oriented structure of ionic liquids on the crystallinity of aluminum hydroxide prepared by a sol-gel process in ionic liquids *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2015**, 17, 18705
110. Le Bideau, J., Viau, L., Vioux, A.; Ionogels, ionic liquid based hybrid materials *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 907.
111. Zhou, Y., Antonietti, M.; Synthesis of very small TiO₂ nanocrystals in a room-temperature ionic liquid and their self-assembly toward mesoporous spherical aggregates *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14960.
112. Safaei, S., Baltork, I.M., Khosropour, A.R., Moghadam, M., Tangestaninej, S., Mirkhani, V.; Nano-silica supported acidic ionic liquid as an efficient catalyst for the multi-component synthesis of indazolophthalazine-triones and bis-indazolophthalazine-triones *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 2717.
113. Donato, R.K., Perchacz, M., Ponyrko, S., Donato, K.Z., Schrekker, H.S., Beneš, H., Matějka, L.; Epoxy-silica nanocomposite interphase control using task-specific ionic liquids via hydrolytic and non-hydrolytic sol-gel processes *RSC Adv.*, **2015**, 5, 91330.
114. Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., Gorga, R.E.; Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview *J. Comp. Mat.* **2006**, 40, 1511.
115. Tjong, S.C.; Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites *Mater. Sci. Eng.* **2006**, 53, 73.
116. Matějka, L., Dukh, O., Kolařík, J.; Reinforcement of crosslinked rubbery epoxies by in-situ formed silica *Polymer* **2000**, 41, 1449.
117. Kim, D., Lee, J.S., Barry, C.M.F., Mead, J.L.; Effect of fill factor and validation of characterizing the degree of mixing in polymer nanocomposites *Polym. Eng. Sci.* **2007**, 47, 2049.
118. Hsiue, G.H., Kuo, W.J., Huang, Y.P., Jen, R.J.; Microstructural and Morphological Characteristics of PS-SiO₂ Nanocomposites *Polymer*, **2000**, 41, 2813.

119. Landry, C.J.T., Coltrain, B.K., Landry, M.R., Fitzgerald, J.J., Long, V.K.; Poly(vinyl acetate) silica-filled materials: material properties of *in situ* vs fumed silica particles *Macromolecules* **1993**, *26*, 3702.
120. Silveira, K.F., Yoshida, I. V., Nunes, S. P.; Phase-Sperataion in PMMA Silica Sil-Gels Systems *Polymer* **1995**, *36*, 1452.
121. McCarthy, D.W., Mark, J.E., Schaeffer, D.W.; Synthesis, structure, and properties of hybrid organicinorganic composites based on polysiloxanes. Poly(dimethylsiloxane) elastomers containing silica. *J. Polym. Sci. B* **1998**, *36*, 1167.
122. Wei, Y., Yang, Tang, D.L., Hutchins, M.K.; Synthesis, characterization, and properties of new polystyrene-SiO₂ hybrid sol-gel materials *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1143.
123. Kang, S., Hong, S.I., Choe, C.R., Park, M., Rim, S., Kim, J.; Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process *Polymer* **2001**, *42*, 879.
124. Palza, H., Vergara, R., Zapata, P.; Composites of polypropylene melt blended with synthesized silica nanoparticles *Compos. Sci.Technol.* **2011**, *71*, 535.
125. Ragosta, G., Abbate, M., Musto, P., Scarinzi, Mascia, G.L.; Epoxy-silica particulate nanocomposites: chemical interactions, reinforcement and fracture toughness *Polymer* **2005**, *46*, 10506.
126. Zhang, M.Q., Rong, M.Z., Yu, S.L., Wetzel, B., Friedrich, K.; Effect of particle surface treatment on the tribological performance of epoxy based nanocomposites *Wear* **2002**, *253*, 1086.
127. Coleman D.; Gathergood, N.; Biodegradation studies of ionic liquids. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 600.
128. Hunt, P.H., Ashworth, C.R., Matthews, R.P.; Hydrogen bonding in ionic liquids *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1257.
129. Peacock, A. J.; *Handbook of Polyethylene Structures, Properties and Applications* Marcel Dekker, New York, **2000**.
130. Dorigato, A., D'Amato, M., Pegoretti, A.; Thermo-mechanical properties of high density polyethylene–fumed silica nanocomposites: effect of filler surface area and treatment *J. Polym. Res.* **2012**, *19*, 9889.
131. Chrissafis, K., Paraskevopoulos, K.M., Pavlidou, E., Bikiaris, D.; Thermal degradation mechanism of HDPE nanocomposites containing fumed silica nanoparticles *Thermochim. Acta* **2009**, *485*, 65.
132. Pegoretti, A., Dorigato, A., Penati, A.; Tensile mechanical response of polyethylene – clay nanocomposites *Express. Polym. Lett.* **2007**, *1*, 123.
133. Jiang, X., Drzal, L.T.; Multifunctional High-Density Polyethylene Nanocomposites

Produced by Incorporation of Exfoliated Graphene Nanoplatelets 2: Crystallization, Thermal and Electrical Properties *Polym. Composite*. **2012**, 33, 636.

134. Johnson, B.B., Santare, M.H., Novotny, J.E., Advani, S.G.; Wear Behavior of carbon nanotube/High Density Polyethylene *Composites Mech. Mater.* **2009**, 41, 1108.
135. Marin, E., Rojas, J., Ciro, Y.; A Review on Poliviny Alcohol derivates: promising materials for pharmaceutical and biomedical applications *Afr. J. Pharm. Pharmacol.* **2014**, 8, 674.
136. Krumova, M., López, D., Benavente, R., Mijangos, C., Perenã, J.M.; Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol) *Polymer*, **2000**, 41, 9265.
137. Hasimi, A., Stavropoulou, A., Papadokostaki, K.G., Sanopoulou, M.; Transport of water in polyvinyl alcohol films: effect of thermal treatment and chemical crosslinking *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 4098.
138. Jiang, S.D., Bai, Z.M., Tang, G., Hu, Y., Song, L.; Fabrication and characterization of graphene oxide-reinforced poly(vinyl alcohol)-based hybrid composites by the sol-gel method *Compos. Sci. Technol.* **2014**, 102, 51.
139. Zhang, Q.G., Liu, Q.L., Shi, F.F., Xiong, Y.; Structure and permeation of organic-inorganic hybrid membranes composed of poly(vinyl alcohol) and polysilisesquioxane *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 4646.
140. Algezawi N., Sanlı O., Aras L., Asman G.; Separation of acetic acid-water mixtures through acrylonitrile grafted poly(vinyl alcohol) membranes by pervaporation *Chem. Eng. Process.*, **2005**, 44, 51.
141. Bao, C., Guo, Y., Song, L., Hu, Y.; Poly(vinyl alcohol) nanocomposites based on graphene and graphite oxide: a comparative investigation of property and mechanism *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 13942.
142. Salavagione, H.J., Martínez, G., Gómez, M.A.; Synthesis of poly(vinyl alcohol)/reduced graphite oxide nanocomposites with improved thermal and electrical properties *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 5027.
143. Diouri, N., Baitoul M.; Effect of carbon nanotubes dispersion on morphology, internal structure and thermal stability of electrospun poly(vinyl alcohol)/carbon nanotubes nanofibers *Opt. Quant. Electron.* **2014**, 46, 259.
144. Yu, Y., Lin, C., Yeh, J., Lin, W.; Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)-clay nanocomposite materials *Polymer* **2003**, 44, 3553.
145. Sapalidis, A.A., Katsaros, F.K., Steriotis, Th.A., Kanellopoulos, N.K.; Properties of poly(vinyl alcohol)—Bentonite clay nanocomposite films in relation to polymer-clay interactions *J. App. Polym. Sci.* **2012**, 123, 1812.
146. Swapna, V.P., Selvin, T.P., Suresh, K.I., Saranya, V., Rahana, M.P., Ranimol, S.;

- Thermal properties of poly (vinyl alcohol)(PVA)/halloysite nanotubes reinforced nanocomposites *Int. J. Plast. Technol.* DOI 10.1007/s12588-015-9106-3, **2015**.
147. Choudalakis, G., Gotsis, A.D.; Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 967.
 148. Hermenegildo, G., Bischoff, E., Mauler, R.S., Giovanela, M., Carli, L.N., Crespo, J.S.; Development of chlorobutyl rubber/natural rubber nanocomposites with montmorillonite for use in the inner liner of tubeless ride tires *J. Elastom Plast.* **2016**, *1*
 149. Song, P., Yu, Y., Zhang, T., Fu, S., Fang, Z., Wu, Q.; Permeability, Viscoelasticity, and Flammability Performances and Their Relationship to Polymer Nanocomposites *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 7255.
 150. Paula, D.R., Robeson, L.M.; Polymer nanotechnology: Nanocomposites *Polymer* **2008**, *49*, 3187.
 151. Gómez, M., Bracho, D., Palza, H., Quijada, R.; Effect of morphology on the permeability and thermal properties of polypropylene/SiO₂ nanocomposites *Polym. Int.* **2015**, *64*, 1245.
 152. Takahashi, S., Paul, D.R.; Gas permeation in poly(ether imide) nanocomposite membranes based on surface-treated silica. Part 1: without chemical coupling to matrix *Polymer*, **2006**, *47*, 7519.
 153. Takahashi, S., Paul, D.R.; Gas permeation in poly(ether imide) nanocomposite membranes based on surface-treated silica. Part 2: with chemical coupling to matrix *Polymer*, **2006**, *47*, 7535.
 154. Marsh, K., Bugusu, B.; Food Packaging—Roles, Materials, and Environmental Issues *J. Food Sci.* **2007**, *72*, R39.
 155. Romano, U., Garbassi, F.; The environmental issue. A challenge for new generation polyolefins *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1383.
 156. Han, J.H.; *Innovations in Food Packaging*, Elsevier Ltd., **2005**.
 157. Kanatt, S.R., Rao, M.S., Chawla, S.P., Sharma, A.; Active chitosan–polyvinyl alcohol films with natural extracts *Food Hydrocolloid.* **2012**, *29*, 290.
 158. Abdelgawad, A.M., Hudson, S.M., Rojas, O.J.; Antimicrobial wound dressing nanofiber mats from multicomponent (chitosan/silver-NPs/polyvinyl alcohol) systems *Carbohydr. Polym.* **2014**, *100*, 166.
 159. Cassol, C.C., Ebeling, G., Ferrera, B., Dupont, J.; A simple and practical method for the preparation and purity determination of halidefree imidazolium ionic liquids *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 243.
 160. Schrekker, H.S., Silva, D.O., Gelesky, M.A., Stracke, M.P., Schrekker, C.M.L., Gonçalves, R.S., Dupont, J.; Preparation, Cation-Anion Interactions and Physicochemical Properties of Ether-Functionalized Imidazolium Ionic Liquids *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**,

161. Fei, Z., Zhao, D., Geldbach, T.J., Scopelliti, R., Dyson, P.J.; Brønsted acidic ionic liquids and their zwitterions: synthesis, characterization and pKa determination *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4886.
162. Peppas, N.A., Merrill, E.W.; Differential scanning calorimetry of crystallized PVA hydrogels *J. Appl. Polym. Sci.* **1976**, *20*, 1457.
163. Wunderlich, B.; *Thermal Analysis*. Academic Press: San Diego, **1990**.
164. Gregg, S.J., Sing, K.S.W.; *Adsorption, surface area and porosity*, 2nd ed. Academic, London, **1982**.
165. Donato, R.K., Lavorgna, M., Musto, P., Donato, K.Z., Jager, A., Štěpánek, P., Schrekker, H.S., Matějka, L.; The role of ether-functionalized ionic liquids in the sol-gel process: effects on the initial alkoxide hydrolysis steps *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *447*, 77.
166. Jones, R.A.L.; *Soft Condensed Matter* OUP Oxford: Oxford, **2002**.
167. Freire, M.G., Neves, C.M.S.S., Marrucho, I.M., Coutinho, J.A.P., Fernandes, A.M.; Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Counter Ions in Imidazolium-Based Ionic Liquids *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 3744.
168. Dupont, J., Spencer, J.; On the Noninnocent Nature of 1,3-Dialkylimidazolium Ionic Liquids *Angew. Chem. Int.* **2004**, *43*, 5296.
169. Kozuka, H., Sakka, S.; Formation of particulate opaque silica gels from highly acidic solutions of tetramethoxysilane *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 398.
170. Dupont, J.; On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341.
171. Martinez, J.R., Palomares, S., Zarzosa, G.O., Ruiz, F., Chumakov, Y.; Rietveld refinement of amorphous SiO₂ prepared via sol–gel method *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 3526.
172. Hea, F., Hea, X., Lib, M., Zhang, S.; SAXS investigations of the fractal character of additive silica xerogels *J. Ceram. Process. Res.* **2008**, *9*, 389.
173. Mountjoy, G., Rigden, J.S., Anderson, R., Wallidge, G.W., Newport, R.J., Smith, M.E; Inhomogeneities in acid-catalysed titania-silica and zirconia-silica xerogels as revealed by small angle X-ray scattering *J. Mater. Res.* **2000**, *15*, 1998.
174. Deyko, A., Jones, R.G.; Adsorption, absorption and desorption of gases at liquid surfaces: water on [C₈C₁Im][BF₄] and [C₂C₁Im][Tf₂N] *Faraday Discuss.* **2012**, *154*, 265.
175. Gupta, A.K., Singh, M.P., Singh, R.K., Chandra, S.; Low density ionogels obtained by rapid gellification of tetraethyl orthosilane assisted by ionic liquids *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6263.

176. Singh, M.P., Singhm, R.K., Chandra, S.; Ionic liquids confined in porous matrices: Physicochemical properties and applications *Prog. Mater. Sci.* **2014**, *64*, 73.
177. Wang, X., Dai, S.; Ionic Liquids as Versatile Precursors for Functionalized Porous Carbon and Carbon–Oxide Composite Materials by Confined Carbonization *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6664.
178. Thomas, S., Zaikov, G.E., Valsaraj, S.V.; *Recent Advances in Polymer Nanocomposites*, CRC Press, Boca Raton, **2009**.
179. Kashiwagi, T., Shields, J.R., Harris, R.H., Davis, R.D.; Flame-retardant mechanism of silica: Effects of resin molecular weight *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, *87*, 1541.
180. Beaucage, G.J.; Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension. *Appl. Crystallogr.* **1996**, *29*, 134.
181. Straehecker, K.E., Manias, E.; AFM of poly (vinyl alcohol) crystals next to an inorganic surface *Macromolecules*, **2001**, *34*, 8475.
182. Di Francesco, F., Calisi, N., Creatini, M., Melai, B., Salvo, P., Chiappe, C.; Water sorption by anhydrous ionic liquids *Green Chem.*, **2011**, *13*, 1712.
183. Pereira, A. L. S., do Nascimento, D. M., Souza Filho, M. M., Morais, J. P. S., Vasconcelos, N. F., Feitosa, J. P. A., Brígida, A. I. S., Rosa, M. F.; Improvement of polyvinyl alcohol properties by adding nanocrystalline cellulose isolated from banana pseudostems *Carbohydr. Polym.* **2014**, *112*, 165.
184. Bai, H., Li, Y., Wang, W., Chen, G., Rojas, O. J., Dong, W., Liu, X.; Interpenetrated polymer networks in composites with poly(vinyl alcohol), micro- and nano-fibrillated cellulose (M/NFC) and polyHEMA to develop packaging materials *Cellulose* **2015**, *22*, 3877.
185. Aloui, H., Khwaldia, K., Hamdi, M., Fortunati, E., Kenny, J. M., Buonocore, G. G., Lavorgna M.; Synergistic Effect of Halloysite and Cellulose Nanocrystals on the Functional Properties of PVA Based Nanocomposites, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **2016**, *4*, 794.
186. Spoljaric, S., Salminen, A., Luong, N. D., Lahtinen, P., Vartiainen, J., Tammelin, T., Seppälä, J.; Nanofibrillated Cellulose, Poly(vinyl alcohol), Montmorillonite Clay Hybrid Nanocomposites With Superior Barrier and Thermomechanical Properties, *Polym. Composite.*, **2014**, *35*, 1117.
187. Hu, D., Wang, L.; Preparation and characterization of antibacterial films based on polyvinyl alcohol/quaternized cellulose *React. Funct. Polym.* **2016**, *101*, 90.
188. Jäger, E.; Donato, R. K.; Jäger, A.; Donato, K. Z.; Höcherl, A.; Perchacz, M.; Konefał, R.; Surman, F.; Kredatusová, J.; Bergamo, V. Z.; Schrekker, H. S.; Fuentesfria, A. M.; Raucci, M. G.; Ambrosio, L.; Štěpanek, P. Biocompatible succinic acid-based polyesters for potential biomedical applications: fungal biofilm inhibition and mesenchymal stem cell growth *RSC Adv.* **2015**, *5*, 85756.

189. Jorda-Beneyto, M., Ortuño, N., Devis, A., Aucejo, S., Puerto, M., Gutiérrez-Praena, D., Houtman, J., Pichardo S., Maisanaba S., Jos A.; Use of nanoclay platelets in food packaging materials: technical and cytotoxicity approach *Food Addit. Contam. A*, **2014**, *31*, 354.
190. Chrissafis, K., Paraskevopoulos, K. M., Tsiaoussis, I., Bikiaris, D.; Comparative Study of the Effect of Different Nanoparticles on the Mechanical Properties, Permeability, and Thermal Degradation Mechanism of HDPE *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, *114*, 1606.
191. Seven, K.M., Cogen, J.M., Gilchrist, J.F.; Nucleating Agents for High-Density Polyethylene—A Review *Polym. Eng. Sci.* **2016**, *56*, 541.
192. Chong, M.N., Jin, B.; Sol-Gel Synthesis of Inorganic Mesostructured Composite Photocatalyst for Water Purification: An Insight Into the Synthesis Fundamentals, Reaction, and Binding Mechanisms *Synth. React. Inorg. Me.*, **2012**, *42*, 68.
193. Bischof, B.L., Anderson, M.A.; Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase (TiO₂) *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1772.
194. Pierre, A.C.; *Introduction to Sol-Gel Processing*, Kluwer Academic Publishers, New York, **1998**.
195. Buckley, A.M., Greenblatt, M.; The Sol-Gel Preparation of Silica Gels *J. Chem. Educ.*, **1994**, *71*, 599.